

UNIVERSITE DE PARIS

Année 1970-1971

FACULTE DE PHARMACIE

Série E N° 219

T H E S E

Présentée à la

FACULTE DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE

(diplôme d'état)

par

P. LEVILLAIN

Pharmacien

Lauréat de la Faculté

Maitre Assistant à la Faculté

de Pharmacie de PARIS

TITRE: CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
DE LA BATHOPHENANTHROLINE ET DE SES COMPLEXES METALLIQUES

Soutenue le: 22 Décembre 1970.

JURY: M. Le Doyen MALANGEAU

M.M. FLAHAUT
BOURDON
LEMONNIER

Président

Examineur

Examineur

Invité.

Année 1970 - 1971

Série E N° 219

T H E S E

Présentée à la

FACULTE DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE

(diplôme d'état)

par

P. LEVILLAIN

Pharmacien

Lauréat de la Faculté.

Maitre Assistant à la Faculté
de Pharmacie de PARIS

TITRE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA
BATHOPHENANTHROLINE ET DE SES COMPLEXES METALLIQUES

Soutenue le : 22 Décembre 1970.

JURY : M. le Doyen MALANGEAU

Président

MM. FLAHAUT

Examineur

BOURDON

Examineur

LEMONNIER

Invité.

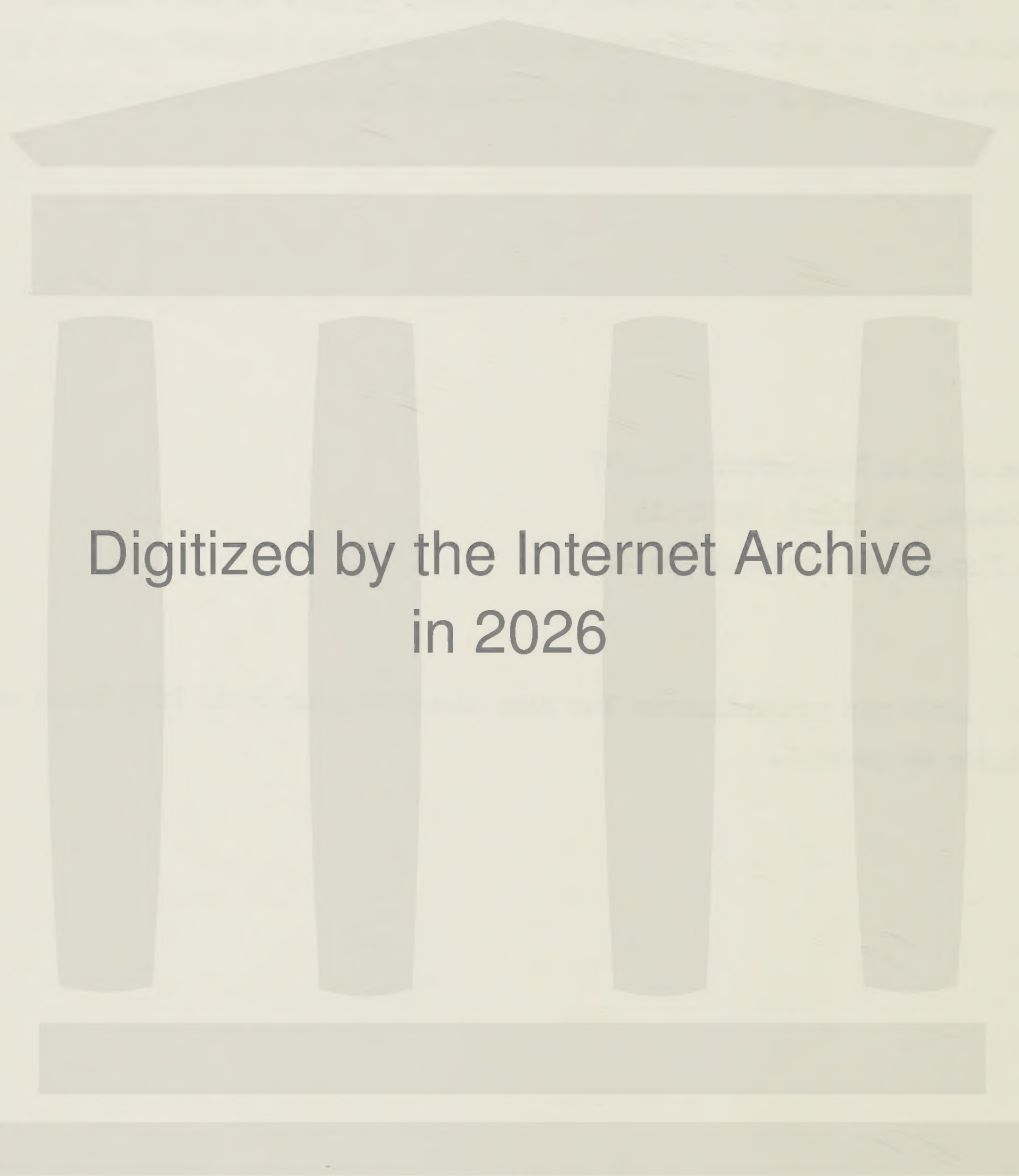


A Monsieur le Doyen MALANGEAU
Professeur de Chimie Analytique
à la Faculté de Pharmacie de Paris

qui nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.
En témoignage de notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à
ce travail et pour la grande bienveillance qu'il nous a toujours manifestée

A Monsieur le Professeur FLAHAUT
Professeur de Chimie Minérale
à la Faculté de Pharmacie de Paris

Avec mes remerciements les plus sincères pour avoir bien voulu accepter
de juger ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551512_0002

A Monsieur le Professeur R. BOURDON
Professeur de Chimie Analytique
à la Faculté de Pharmacie de Paris.

qui nous a guidé de ses conseils et nous a prodigué ses encouragements tout au long de ce travail.

En témoignage de notre sincère reconnaissance

A Monsieur A. LEMONNIER
Maître de Conférences
à la Faculté de Pharmacie de PARIS,

qui fut à l'origine de cette thèse et qui nous a toujours apporté son soutien amical.

En témoignage de notre profonde gratitude.

INTRODUCTION

1ère partie : GENERALITES

- Agents complexants renfermant le groupement alpha-diimine 5
- Place de la bathophenantroline dans le groupe de l'orthophenantroline 11

2ème partie : PROPRIETES PHYSIQUES

Chapitre I - Solubilité

- Partie expérimentale 19
- Résultats et discussion 20

Chapitre II - Propriétés spectrales

- Introduction 22
- Partie expérimentale 23
- Résultats 24
- Discussion 28
- Structure et spectres des azahydrocarbures (théorie de l'électron libre) 29

Chapitre III - Fluorescence

- Introduction 46
- Partie expérimentale 46
- Résultats 46
- Discussion 55

3ème partie : ACIDITE DE LA BATHOPHENANTHROLINE

INTRODUCTION

Chapitre I - Méthodes d'étude

- Solvants employés pour la première acidité 67

	Page
- Méthodes employées pour la première acidité	71
! spectrophotométrie	72
. potentiométrie	75
- Acidité la plus forte : solvants non limitant	79
- Fonction de Hammett	81
 <u>Chapitre II - Acidité la plus faible de la bathophenanthroline</u>	85
- Partie expérimentale	85
- Résultats	87
- Valeur des résultats proposés	89
- Interprétation des résultats	94
- Etude potentiométrique	95
- Conclusion	97
 <u>Chapitre III : Acidité la plus forte de la bathophenanthroline</u>	99
- Méthode potentiométrique	99
- Détermination spectrophotométrique	103
 <u>4ème partie : COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE</u>	108
 <u>INTRODUCTION</u>	109
 <u>Chapitre I - Spectres des complexes</u>	113
- Mode opératoire	113
- Résultats	114
- Spectres ultra-violet des complexes	115
- Complexes à coloration non spécifique (Ag ⁺ , Ni ⁺⁺ , Co ⁺⁺ , Cr ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺)	119
- Complexes donnant une absorption spécifique (Cu ⁺ , Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺)	121
- Fluorescence des complexes de la bathophenanthroline	127

<u>Chapitre II - Stabilité des complexes</u>	Page 128
- Méthode spectrophotométrique d'étude	128
- Résultats expérimentaux	136
! Ions ne donnant pas de complexes, (Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ba ⁺⁺)	137
! Ions donnant des complexes peu stables (NH ₄ ⁺ , Sr ⁺⁺ , Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺)	137
! Ions donnant des complexes moyennement stables (Mn ⁺⁺ , Pb ⁺⁺)	140
! Ions dont les complexes sont stables, (Cd ⁺⁺ , Ag ⁺ , Zn ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ , Ni ⁺⁺ , Co ⁺⁺ , Fe ⁺⁺)	141
! Complexes indéterminés	146
Cr ⁺⁺⁺	147
Hg ⁺⁺	148
Sb ⁺⁺⁺	150
Al ⁺⁺⁺	162
Sn ⁺⁺	163
divers essais	164
- Conclusions	165
 <u>Chapitre III - Origine des spectres</u>	 170
- Spectres dans l'ultra-violet moyen	170
- Spectre dans l'ultra-violet proche et le visible	174
! Théorie du champ cristallin	175
! Complexes colorés en jaune	182
! Coloration par transfert de charge	184
- Conclusions	187
 <u>Chapitre IV - Méthodes de dosage</u>	 189
- Méthodes de dosage dans l'ultra-violet	189
- Méthodes de dosage dans la proche ultra-violet	191
- Dosage du Cuivre	196
- Dosage du Fer	199

<u>5ème partie : ETUDE DE QUELQUES COMPLEXES</u>	Page 206
Introduction	207
<u>Chapitre I - Complexe Fe^{++} bathophenanthroline :</u>	
<u>Etude spectrophotométrique</u>	209
- Etude de K_3	209
! principe	209
! Mode opératoire	211
! détermination de H^+	212
! calcul de K'_3	213
! interprétation des résultats	217
- Etude de la réaction entre H^+ , Fe^{++} et la bathophenanthroline	221
! mode opératoire	222
! étude cinétique	223
! interprétation des résultats	228
! conclusions	231
- Etude d'autres complexes obtenus avec Fe^{II}	234
! mise en évidence	234
! détermination de k_1	239
! étude de k_2	244
<u>Chapitre II - Etude potentiométrique des complexes de la bathophenanthroline</u>	246
Introduction	246
- Electrode de Cuivre	249
- Electrode de Mercure	254
- Electrode d'Argent	257

<u>Chapitre III - Etude du complexe $[\text{Ag}(\text{bathophen})_2]^+$</u>	
<u>à l'électrode d'argent</u>	260
- Etude de la réaction électrochimique	260
! courbe I : fE	260
! courbe à intensité imposée	260
! étude de différents solvants	264
- Application au méthanol	274
! possibilités d'emploi	275
! mélange chloroforme-méthanol	276
! détermination des constantes	279
<u>6ème partie : CONCLUSIONS</u>	288

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE QUELQUES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

DE LA BATHOPHENANTIROLINE ET DE SES COMPLEXES

I N T R O D U C T I O N

L'emploi des agents chelateurs s'est considérablement développé ces dernières années : que ce soit sous forme de réactifs titrant, d'indicateurs de métaux, d'agents précipitant ou encore pour des dosages spectrophotométriques, l'extraction de métaux ou le masquage d'ions, leur application est constante dans tous les domaines de la chimie analytique, tant les possibilités qu'ils offrent sont variées.

La bathophenanthroline illustre fort bien ce propos : plus de 100 techniques publiées récemment utilisent ce réactif et la coloration rouge très intense qu'il donne en présence d'ions ferreux pour doser des traces de cet élément dans les milieux les plus divers (milieux biologiques, eau, cultures bactériennes etc...). Mais, paradoxalement, si les applications analytiques de ce coordinaat ont été nombreuses, l'étude théorique de son comportement a été très peu poussée : il faut consulter l'abondante bibliographie consacrée aux dérivés de l'orthophenanthroline pour trouver, éparses, quelques constantes précisant les propriétés de ce corps.

Pourtant une connaissance plus complète de ces données théoriques devrait permettre une utilisation plus rationnelle de ce réactif, notamment par une meilleure prévision des causes d'erreur dans les dosages. C'est pourquoi nous avons repris le problème dans son ensemble pour étudier différentes propriétés fondamentales de ce corps.

Cette étude comprend cinq parties :

- la première, essentiellement bibliographique, nous a permis de situer la bathophenanthroline dans le groupe important des agents complexants et d'essayer de relier réactivité et structure de la molécule.

- Dans la seconde, nous avons étudié différentes propriétés physiques intéressantes au point de vue analytique :

- ! solubilité
- ! absorption dans l'ultra-violet
- ! fluorescence

- La troisième concerne l'acidité de la bathophenanthroline : après une brève étude critique des méthodes utilisables, nous avons étudié les deux fonctions acides (au sens de Bronsted) créées dans la molécule par la présence de deux atomes d'azote.

- La quatrième partie concerne l'étude des propriétés spectrales des complexes. Dans un premier chapitre, nous avons tout d'abord déterminé les spectres d'absorption et de fluorescence obtenus avec la bathophenanthroline en présence de 22 métaux différents. Les résultats de ces expériences nous ont servi dans le chapitre suivant à mettre en évidence l'existence de complexes, à les classer par ordre de stabilité et à préciser leur composition. Puis nous avons abordé le problème des transitions électroniques mises en jeu dans l'absorption et notamment de celles responsables des colorations observées. Enfin, nous avons proposé plusieurs méthodes de dosage spectrophotométrique d'ions métalliques, basées sur les propriétés que nous venons d'évoquer et permettant de travailler à des concentrations très différentes.

- Dans la cinquième partie, nous avons voulu trouver des méthodes permettant l'obtention de constantes caractéristiques des complexes. Pour cela nous avons tout d'abord opéré par spectrophotométrie. Nous l'avons utilisé pour la détermination de K_3 , constante globale d'équilibre du complexe $[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}$, puis pour celle de $[\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++}$. La mise au point des conditions opératoires nous a par ailleurs contraint à étudier la cinétique de dissociation du complexe $[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}$ en milieu acide.

Nous avons ensuite opéré par potentiométrie ce qui nous a conduit tout d'abord à essayer différents types d'électrodes indicatrices pour adopter finalement l'électrode d'argent. L'étude détaillée de

son comportement nous a permis de proposer des valeurs approchées de k_1 , k_2 et K_2 pour le complexe obtenu avec l'ion Ag^+ , et à mettre au point une méthode susceptible d'être appliquée à des déterminations précises.

C'est le résultat de ces travaux que nous allons exposer maintenant.

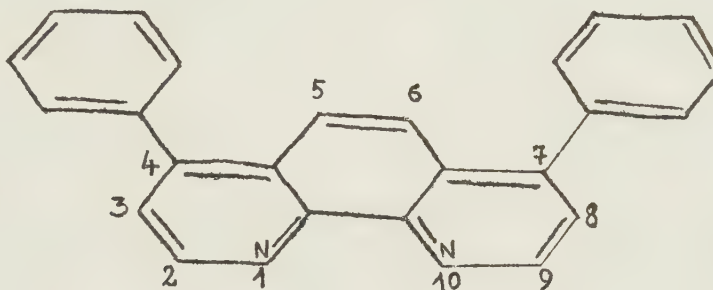


tiè re P A R T I E

G E N E R A L I T E S

LA BATHOPHENANTHROLINE

Elle dérive de l'orthophénanthroline par substitution en 4.7 de deux hydrogènes par deux groupements phényles.



4 - 7 - diphenyl-1-10- phénanthroline.

Elle fait donc partie d'un groupe particulièrement important de réactifs organiques qui se caractérisent par leur grande facilité à former des complexes métalliques stables dont certains, notamment avec le fer et le cuivre, sont très colorés. Dans ce groupe, on retrouve, outre l'orthophénanthroline et ses dérivés, des agents complexants connus comme le di. et le tripyridyle, la 2-4.6 tripyridyltriazine, la phényl-2-pyridylcétoxine, mais également un grand nombre de corps moins couramment employés dont nous fournissons quelques exemples dans le tableau I (24, 90, 178, 188, 193, 205, 208).

Ces corps doivent leurs propriétés à la présence d'hétérocycles azotés renfermant le groupement α - diimine :





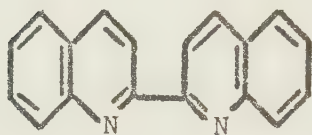
2-2' dipyridyle



2-pyridyl-3-cinnolye



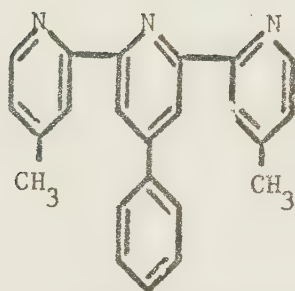
pyrido(3-2)cinnolye



2-2'-diquinolye



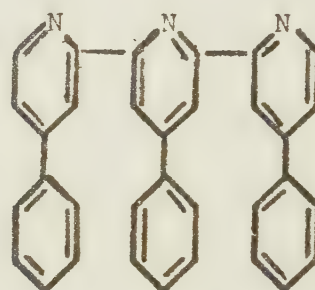
4-4'-diphényl-2-2'-diquinolye



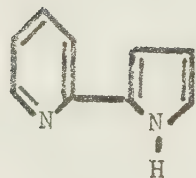
térésole



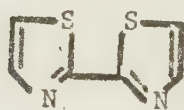
tripyridyle



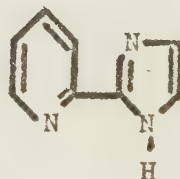
térosite



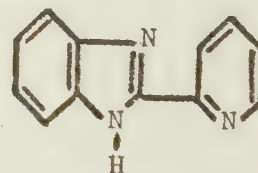
2(2 pyridyl)
pyrrole



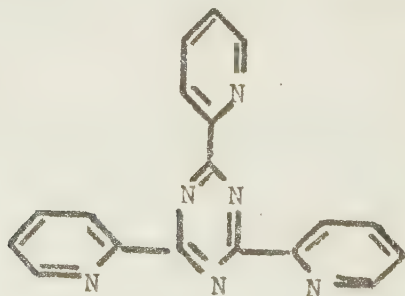
2-2'-dithiazole



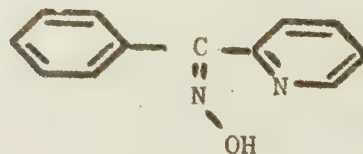
2(2 pyridyl)-
imidazoline



2(2 pyridyl)
benzimidazoline



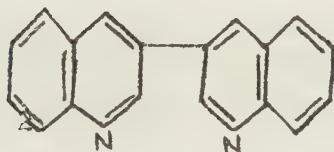
2-4-6-tripyridyl-1-3-5-triazine



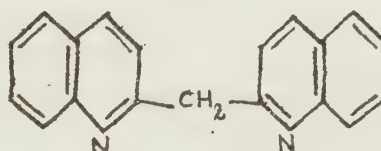
phényl-2-pyridyl-cétoxime

Ils se distinguent donc :

- 1°) par la position 1-4 des atomes d'azote, permettant de former avec les métaux un chélate à 5 atomes particulièrement stable. Les autres positions sont moins favorables comme on le constate avec le 2-2' biquinolylméthane (174)!

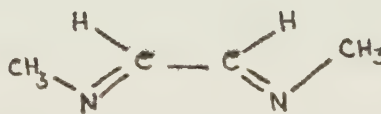
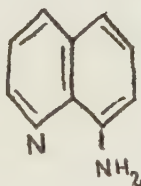
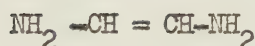


2-2' biquinolyle



2-2' biquinolyl-méthane

- 2°) par l'intégration du groupement réactif dans des cycles aromatiques. Les corps où cette condition n'est pas réalisée comme par exemple l'éthylènediamine, la 8-aminoquinoléine ou la glyoxalbisméthylimine fournissent des chélates peu stables et très peu colorés (34, 57, 118).

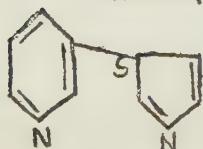


éthylène-diamine

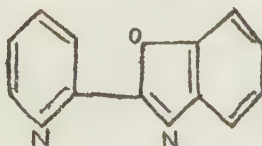
8 aminoquinoléine

glyoxalbisméthylimine

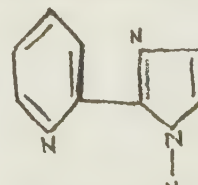
- 3°) par la nature du cycle qui contient le groupement chromophore : les cycles à 5 atomes (noyau pyrrole par exemple) sont moins favorables que ceux qui en renferment 6. L'introduction de certains hétéroatomes dans un des cycles peut également inhiber la formation de complexes métalliques : c'est ainsi que le 2-(2 pyridyl) thiazole et le 2-(2 pyridyl) benzoxazole ne donnant aucune coloration avec le



2(2pyridyl)thiazole



2(2 pyridyl)benzoxazole



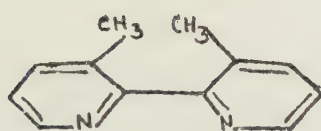
2(2pyridyl) imidazole

fer, à la différence du 2-(2 pyridyl) imidazole ou du 2 (2 pyridyl) benzimidazole (104, 111, 205)!

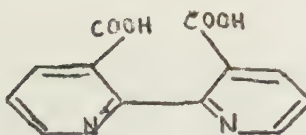
D'autres critères structuraux peuvent modifier la réactivité du groupement chromophore ainsi que les propriétés physiques qui en découlent.

C'est ainsi que toute diminution de la planéité du groupement entraîne une perte importante d'énergie de résonance entre les cycles, ce qui modifie généralement les propriétés d'absorption des chélates formés avec le fer et le cuivre. On peut citer comme exemples de ce type, certains dérivés du dipyridyle substitués en 3-3' dans lesquels l'empêchement stérique dû aux substituants entraîne une rotation des deux noyaux autour de l'axe de liaison (18, 35, 92, 111, 207)!. Il en résulte un affaiblissement marqué des coefficients d'extinction molaire de leur complexe avec le Fe^{++} par rapport au bipyridyle. Par exemple :

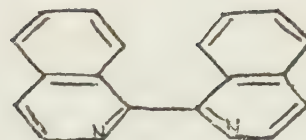
bipyridyle	$\epsilon_{\text{M } 522} = 8650$
3 - 3' diméthylbipyridyle	$\epsilon_{\text{M } 526} = 1770$



3-3' diméthyl-
bipyridyle

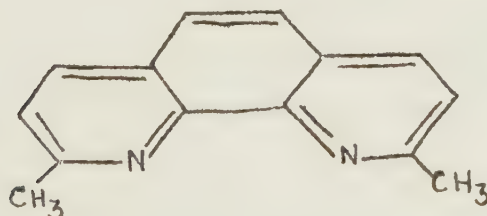


3-3' dicarboxy-
bipyridyle



1-1'-bisisoquinoléine

D'autre part, l'introduction dans la molécule de substituants volumineux, en α des atomes d'azote, peut inhiber la formation de certains complexes par empêchement stérique : la position des groupements substituants, proche du chélate formé par la réaction d'une molécule de coordinat et d'un ion métallique, gêne l'approche de ce dernier par d'autres molécules et par conséquent, diminue la stabilité des poly-complexes. Ceci est d'autant plus vrai que la structure du complexe implique un plus grand rapprochement de ses différents constituants (structure octaédrique ou plan carré, alors que la structure tétraédrique est peu concernée). C'est ainsi que la 2-méthyl-phénanthroline forme avec Fe^{++} un complexe beaucoup plus faible que l'orthophénanthroline ($\text{pK} = 10,8$ contre $21,8$)! La présence d'un second groupe méthyle en 9 inhibe complètement l'apparition de la coloration (91, 95, 192)!



2-9 diméthyl 1-10 phénanthroline

C'est qu'en effet, le fer bivalent donne naissance à des complexes octaédriques. Par contre, le cuivre monovalent dont

les complexes possèdent une configuration tétraédrique, réagit normalement avec ces dérivés en fournissant des complexes très stables et très colorés.

Ce bref aperçu des qualités requises dans ce groupe de réactifs permet de mieux comprendre la place de choix qu'y occupent l'orthophénanthroline et ses dérivés. Ils présentent en effet, les caractères structuraux qui leur confèrent le maximum de réactivité :

- tout d'abord, la présence du groupement *d'imine* caractéristique.
- l'inclusion de ce groupement dans des cycles aromatiques à 6 atomes.
- l'absence d'hétéroatomes autres que ceux du groupement chromophore.
- enfin, la planéité de la molécule qui résulte du maintien dans un plan des 2 noyaux pyridine par le pont éthylénique en 5-6.



PLACE DE LA BATHOPHENANTHROLINE DANS LE GROUPE DE L'ORTHOPHENANTHROLINE.

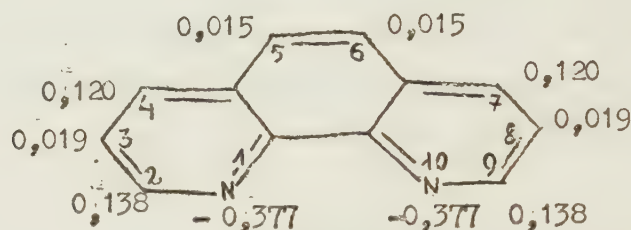
Ayant ainsi précisé l'intérêt de ce groupe de corps, nous allons maintenant chercher à comprendre pourquoi la bathophénanthroline s'y révèle un dérivé particulièrement important. Il nous faut pour cela revenir sur différentes propriétés structurales qui conditionnent son comportement, tant physique que chimique, et dont nous aurons à tenir compte dans nos études ultérieures. Parmi ces propriétés, c'est la structure électronique qui nous retiendra tout d'abord. Pour aborder le problème, nous devons envisager tout d'abord la structure du noyau de l'orthophénanthroline, puis voir comment les substitutions peuvent la modifier.

1°) Structure du noyau de l'orthophénanthroline.

L'orthophénanthroline provient de la substitution en 1-10, dans une molécule de phénanthrène, de deux groupements CH par 2 atomes d'azote. Cette substitution ne modifie en rien deux propriétés fondamentales du cycle aromatique, c'est-à-dire l'existence d'électrons π et la planéité de la molécule. En effet, la structure des atomes d'azote et de carbone est telle que les orbitales de liaison (orbitales hybridées sp_2 pour le carbone, comme pour l'azote) sont contenues dans un plan et qu'il existe une orbitale perpendiculaire à ce plan capable de contribuer à la création d'une orbitale π avec les autres atomes de la molécule. L'orthophénanthroline possède donc la même structure aromatique que le phénanthrène. Cette analogie existe également par exemple, entre le cycle du benzène et ceux de la pyridine ou de la pyrimidine.

Il est bien évident cependant, que l'introduction de deux hétéroatomes dans un hydrocarbure va modifier la répartition électronique globale. Tout d'abord par l'existence du doublet ($2s^2$) libre de l'azote, utilisable pour former des liaisons de covalence, mais également parce que

l'électronégativité différente des atomes modifie la répartition des électrons ~~sur~~ sur les différents sommets du cycle. Il est possible de calculer la densité électronique en chacun de ces points, en appliquant la méthode des orbitales moléculaires. En ce qui concerne l'orthophénanthroline, le calcul a été effectué par PULLMAN (165) et LONGUETHIGGINS et COULSON (131). Nous donnerons comme exemple, le résultat obtenu par ces derniers, qui indique la variation de charge électrique de chacun des sommets par rapport au phénanthrène.



On voit immédiatement que la densité électronique est relativement peu altérée en 3-8 et en 5-6, mais par contre fortement diminuée en 2-9 et 4-7.

2°) Influence des substitutions.

Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement substituant, va modifier cette répartition électronique ainsi que les propriétés qui en découlent.

Le résultat de cette modification va toutefois varier selon la nature du substituant : un groupement inducteur négatif comme le groupement méthyle va augmenter la charge portée par le cycle et notamment par l'azote alors qu'un groupement accepteur d'électrons comme Cl, Br ou NO_2 aura l'effet inverse ; un groupement possédant des électrons possèdera en outre, une faculté de conjugaison avec le cycle aromatique, conférant à l'ensemble une capacité de résonance accrue sur toute la molécule. L'influence de

ces substituants se manifeste dans de nombreuses propriétés. C'est RICHTER (189) qui le premier a abordé le sujet : il a préparé différentes phénanthrolines substituées en 5 puis déterminé le potentiel redox de leur complexe ferreux : le groupement méthyle a pour effet d'abaisser sa valeur alors que Cl, Br, NO₂ l'élèvent (tableau I). D'autres auteurs ont entrepris de préciser systématiquement le rôle joué par les substituants, notamment sur les propriétés spectrales des complexes avec le fer (23, 207, 208) et sur le caractère acido-basique de la molécule (175). Nous avons rassemblé quelques exemples dans le tableau I.

	phén.	5 CH ₃ -phén.	5 Cl-phén.	5 Br-phén.	5 NO ₂ -phén.
potentiel redox	1,06 v	1,02 v	1,12 v	1,12 v	1,25 v
$\lambda_{\text{max.}}$ Fe ⁺⁺⁺ nm	590 nm	600 nm	578 nm	-	578 nm
pK _a	4,92	5,26	4,26	4,20	4,18

TABLEAU I

D'une manière générale, on peut dire qu'un apport d'électrons sur la molécule se traduit par une basicité accrue, par une augmentation de la stabilité des complexes, par un abaissement de leur potentiel redox et par un glissement vers les plus grandes longueurs d'onde de leur maximum d'absorption lorsqu'ils sont colorés. Le rôle des substituants à électrons Ω est plus complexe à analyser, car il est difficile de discerner la part qui revient à l'effet inducteur et à l'effet mésomère, par exemple en ce qui concerne la basicité de la molécule. Par contre, l'augmentation de la conjugaison exerce un effet très net sur les propriétés spectrales des complexes avec le fer et le cuivre.

Toutefois, l'importance de la substitution variera selon sa position et la densité électronique qu'on y rencontre. Nous en prendrons quelques exemples tirés de l'article de SCHILT et SMITH (175) sur les propriétés acides des dérivés nononéthylés de l'orthophénanthroline (cf. tableau II) : l'introduction d'un radical sur un sommet où le déficit en électrons est marqué (2-9, 4-7) modifie fortement les propriétés de la molécule. Ce phénomène s'est trouvé confirmé par l'étude des propriétés de complexes obtenus avec ces mêmes dérivés, notamment leur potentiel redox et la longueur d'onde de leur maximum d'absorption (190) (cf. tableau II).

		position de la substitution			
	phén.	2-9	3-8	4-7	5-6
pK_a	4,86	5,45	5,00	5,42	5,26
ferroïne = potentiel redox	1,10	-	1,07	0,99	1,06
variation du potentiel	-	-	- 0,03	- 0,11	- 0,04

TABLEAU II.

L'additivité des variations fournit d'ailleurs une preuve supplémentaire de cette influence de la structure sur les propriétés : lorsque plusieurs substituants sont introduits dans la molécule, la variation totale d'une propriété donnée est égale à la somme des variations qu'on obtiendrait

séparément pour chacun des substituants. Par exemple, le 3-4-6 triméthyl-phénanthroline donne un complexe ferreux dont le potentiel redox a pour valeur 0,92 V, correspondant exactement à $[1,10 - (0,03 + 0,11 + 0,04)]$ V donc à la valeur théorique qu'on peut prévoir d'après le tableau II! (190). Cette additivité a été vérifiée d'ailleurs pour de nombreuses autres propriétés (pK_a , déplacement de longueur d'onde de maximum d'absorption, etc). (138, 175, 190)!

Ce rôle joué par la structure électronique dans de nombreuses propriétés explique qu'on ait pu obtenir un parallélisme entre certaines variations : par exemple entre le pK_a du coordinat et, d'autre part, différentes propriétés du complexe ferreux : potentiel redox (23), cinétique d'oxydo-réduction (61), constante de dissociation (61) ou encore la constante de dissociation du complexe avec le ruthénium (53) ou le cuivre (97)!

Nous pourrions multiplier les exemples puisque plusieurs centaines d'articles ont été consacrés aux dérivés de l'orthophénanthroline. Aussi, renvoyons nous à quelques revues générales (24, 178, 190, 193)!

Si on tire la conclusion de ce qui précède pour l'appliquer à la bathophénanthroline, on peut prévoir que l'introduction de deux groupements phényles en 4-7 de la molécule va en modifier fortement la réactivité :

- Les positions 4-7 sont favorables par suite du déficit électronique qui s'y manifeste.
- Le groupement phényle présente un intérêt particulier par sa richesse en électrons π , ce qui va lui permettre d'entrer en résonance avec le cycle de l'orthophénanthroline. Il doit en résulter une très grande labilité électronique, qui engendre des variations importantes des propriétés spectrales et du potentiel redox de la molécule et de ses complexes. Quant à l'action sur la charge électronique portée par l'azote, elle est double : l'effet inducteur positif du groupement phényle qui diminue la

densité électronique, va à l'encontre de l'effet de résonance qui, lui, l'augmente par conjugaison. Il est donc ici difficile de prévoir les conséquences de cette substitution sur les propriétés chimiques (acidité, complexation) de la bathophénanthroline.

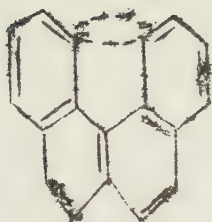
3°) Autres facteurs susceptibles d'intervenir.

Le groupement phényle va se manifester également par deux propriétés susceptibles de modifier les prévisions que nous avons effectuées précédemment :

- a) Nous envisagerons tout d'abord le rôle joué par le volume de ce radical. Il en découle tout d'abord une possibilité d'empêchement stérique. Nous avons vu au début de ce chapitre que, l'introduction de substituants en C des atomes d'azote, inhibait la formation du complexe avec le fer. Il est possible qu'une substitution en γ puisse intervenir également si le groupement est particulièrement volumineux. C'est l'hypothèse qu'ont avancé FORD - SMITH (61) pour expliquer la valeur anormalement élevée du potentiel redox du complexe ferreux de la bathophénanthroline (1,24 V contre une valeur prévisible de 1,09 V d'après le pK_a du coordina^t).

On sait d'autre part, que les cycles du benzophénanthrène subissent une distorsion par suite du recouvrement partiel des atomes d'hydrogène en 1-12 (87). Il est possible que le même phénomène empêche la libre rotation du noyau phényle autour de la liaison le maintenant ainsi hors du plan de la molécule (97)!

Il peut en résulter une diminution globale de l'effet de mésomérie.



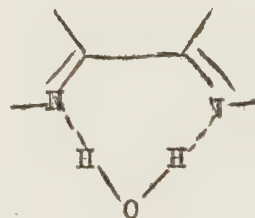
benzophénanthrène



bathophénanthroline

- b) Il faut tenir compte également du caractère apolaire du groupement phényle qui va retentir sur la solubilité de la molécule, en diminuant notamment celle obtenue avec l'eau.

On peut également invoquer son influence pour expliquer une différence essentielle entre la bathophénanthroline et l'orthophénanthroline. Cette dernière comme la plupart de ses dérivés, forme des monohydrates stables, composés définis présentant un point de fusion déterminé et perdant leur eau d'hydratation à une température caractéristique (188)!. On a pu déterminer par spectroscopie infra-rouge qu'il existait deux liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et les deux atomes d'azote (12; 55) et on a pu calculer l'énergie mise en jeu qui dans le cas de l'orthophénanthroline est égale à 14,50 kcal/mol soit 7,25 kcal par liaison (64)!. Cependant les dérivés substitués en 4-7 et particulièrement la bathophénanthroline (ce qui met en évidence le rôle du groupement phényle) semblent échapper à la règle et ne renferment pas d'eau d'hydratation(145)!



Il nous semble que l'essentiel de ce qu'il faut connaître sur la bathophénanthroline se trouve rassemblé dans ce qui précède.

Nous allons maintenant pouvoir étudier quelques propriétés fondamentales de ce corps.

2^{ème} PARTIE

PROPRIETES PHYSIQUES

CHAPITRE I

S O L U B I L I T E

C'est un des rares points concernant la bathophénanthroline à avoir été étudié, car il représente une donnée pratique indispensable à l'emploi de ce corps. Notons toutefois, qu'aucun chiffre n'est fourni et qu'il s'agit toujours de données assez imprécises.

La bathophénanthroline est insoluble dans l'eau ; elle est par contre soluble dans les solvants organiques : alcools, acide acétique. On emploie d'ailleurs ces solvants pour faciliter la dissolution de la bathophénanthroline dans une phase aqueuse : éthanol (41, 42, 191) un mélange isopropanol-alcool isoamylique (158) dioxanne (97, 175).

Au contraire, pour extraire la bathophénanthroline, on utilise des alcools insolubles (alcool amylique, octylique, hexylique (166, 214)). Pour solubiliser la bathophénanthroline dans la phase aqueuse, on peut également la sulfoner, ce qui modifie toutefois ces propriétés physico-chimiques (17, 86, 201, 214).

Pour préciser ces données, nous avons essayé de chiffrer la solubilité dans des solvants de types différents.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons mis en contact avec des solvants purs de la bathophénanthroline en excès, en agitant à intervalles réguliers pour obtenir une solution saturée, d'abord 8 jours à 37°C puis 8 jours à 20°C. Nous avons ensuite évaporé un volume de solution dans un bécher taré et pesé le résidu. La prise d'essai était calculée pour obtenir un résidu

compris entre 50 et 100 ng (sauf pour quelques solvants où la solubilité était trop faible et où par conséquent la précision des mesures peut être moins bonne). Dans tous les cas où le volume nécessaire était important, nous avons évaporé dans les mêmes conditions une quantité équivalente de solvant pur pour tenir compte éventuellement d'un résidu provenant du liquide.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Eau	1 ng/l	Méthanol	6g/l	Benzène	12,25g/l
HCl N	50 ng/l	Ethanol	10,55g/l	Pyridine	33g/l
Heptane	110 ng/l	Isopropanol	10,05g/l	Nitrobenzène	44,7g/l
Ether	530 ng/l	Propanol	12,3 g/l	Chloroforme	78,7g/l
Acétone	2,3 g/l	Isopentanol	14,7 g/l	Acide acéti- que	450,4 g/l
Dioxanne	3,4 g/l	Pentanol	18,7 g/l		

DISCUSSION

On retrouve confirmée ici la quasi insolubilité de la bathophénanthroline dans l'eau. Même en milieu acide assez concentré, elle reste particulièrement faible. Ce caractère tient de toute évidence à la présence de deux groupements phényles qui augmentent le caractère aromatique de la molécule d'orthophénanthroline et diminuent corrélativement l'attraction déjà faible de ce corps pour ce solvant très polaire (solution saturée d'orthophénanthroline : 0,016 M soit 3,16 g/l)!

La solubilité est également peu importante dans les carbures saturés (heptane) et - quoiqu'un peu supérieure - dans les solvants oxygénés (éther, acétone, dioxanne).

Avec les alcools, la possibilité de liaison hydrogène augmente la capacité de solvatation. Notons que la quantité de corps dissoute augmente avec la longueur de la chaîne carbonée, mais qu'à poids moléculaire égal, la ramification de cette chaîne la diminue.

Avec le benzène, mais surtout la pyridine, la similitude de structure permet de compenser les forces de cohésion intermoléculaires existant dans les cristaux de bathophénanthroline et, par suite, facilite le passage en solution.

Mais c'est avec le nitrobenzène, le chloroforme et par-dessus tout l'acide acétique qu'on obtient le meilleur rendement.

Nous pouvons dire d'une manière générale que la solubilité de la bathophénanthroline est faible. Cette propriété est à rapprocher de la température de fusion qui est assez élevée : 215-216°C (37)!. Ces deux faits traduisent en effet la forte attraction qui règne entre les molécules ce qui s'explique aisément si l'on considère :

- 1°) que les molécules sont sensiblement planes ce qui facilite le contact entre-elles dans les cristaux.
- 2°) que le poids moléculaire est élevé (332,4) (191) ce qui correspond à une forte cohésion dues aux forces de VAN DER WALLS.



CHAPITRE II

PROPRIETES SPECTRALES

A - INTRODUCTION

A notre connaissance, les spectres U.V. de la bathophénanthroline et de sa forme monoacide ne sont connus que partiellement, pour les longueurs d'onde supérieures à 250 nm et dans un mélange eau-éthanol (150).

Pourtant, l'orthophénanthroline et certains de ses dérivés, comme d'ailleurs de nombreux azahydrocarbures, ont fait l'objet d'investigations poussées pour déterminer le rôle joué sur les propriétés spectrales par l'introduction d'un ou plusieurs atomes d'azote dans des cycles aromatiques. Une étude détaillée du spectre de la bathophénanthroline peut sans doute nous permettre d'aborder ce problème, comme d'ailleurs celui de la planéité de la molécule : de la comparaison de ce spectre avec celui de l'orthophénanthroline, on doit pouvoir tirer une conclusion sur l'existence éventuelle d'un phénomène de mésomérie entre les radicaux phényles et l'orthophénanthroline.

C'est dans ce but que nous avons déterminé le spectre de la bathophénanthroline :

- a) dans un solvant polaire (méthanol) et un solvant apolaire (heptane).
- b) dans le méthanol à des concentrations variables en acide, allant de pH 12 jusqu'à une concentration 8 M en acide perchlorique.

Pour servir de base de comparaison, nous avons redéterminé dans les mêmes conditions le spectre de l'orthophénanthroline qui a déjà été publié par ailleurs (4, 5, 58, 60, 117, 130, 157).

B - PARTIE EXPERIMENTALE

- Tous les produits chimiques employés étaient des produits purs pour analyse.
- La bathophénanthroline provenait de différentes firmes commerciales. Nous en avons vérifié le point de fusion. Dans quelques cas, (zone de fusion trop large) nous avons dû repurifier le produit par recristallisation dans le benzène. Nous avons de même préparé l'orthophénanthroline base à partir de son chlorhydrate.
- Les solvants employés étaient des solvants purs pour analyse que nous avons soigneusement testés quant à leur qualité optique dans l'U.V. et, éventuellement, repurifiés par distillation.
- Pour étudier les variations en fonction du pH, nous avons employé différents couples acide-base (acides carboxyliques et leurs sels) nous permettant de couvrir une gamme de pH allant de 3,5 à 12. Les pH exacts étaient déterminés à l'aide d'indicateurs colorés de pK_a connus. Pour les pH plus acides nous avons utilisé $HClO_4$ à des concentrations variant de 10^{-2} à 8 M, la concentration exacte étant déterminée classiquement par titrimétrie.
- Les solutions préparées renfermaient une quantité exactement connue de bathophénanthroline et d'orthophénanthroline voisine de $1,6 \cdot 10^{-5}$ M pour les mesures effectuées en-dessous de 300 nm et sensiblement égales à $2 \cdot 10^{-4}$ M pour les mesures obtenues pour des longueurs d'onde supérieures.
- Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DB, équipé d'un enregistreur modèle "10 pouces" avec extenseur d'échelle et décaleur d'origine. Nous avons utilisé des cuves en quartz de 1,00 cm étalonnées l'une par rapport à l'autre sur toute l'étendue du spectre.

C - RESULTATS

1°) En fonction de la polarité du solvant

Dans l'~~heptane~~^{heptane}, le spectre de la bathophéanthroline présente 3 pics importants à 219, 240 et 271 nm, ce dernier présentant un épaulement marqué à 296 nm.

Les coefficients d'extinction molaire correspondant sont respectivement :

λ_{nm}	219	240	271	296
ϵ_M	$3,6 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$

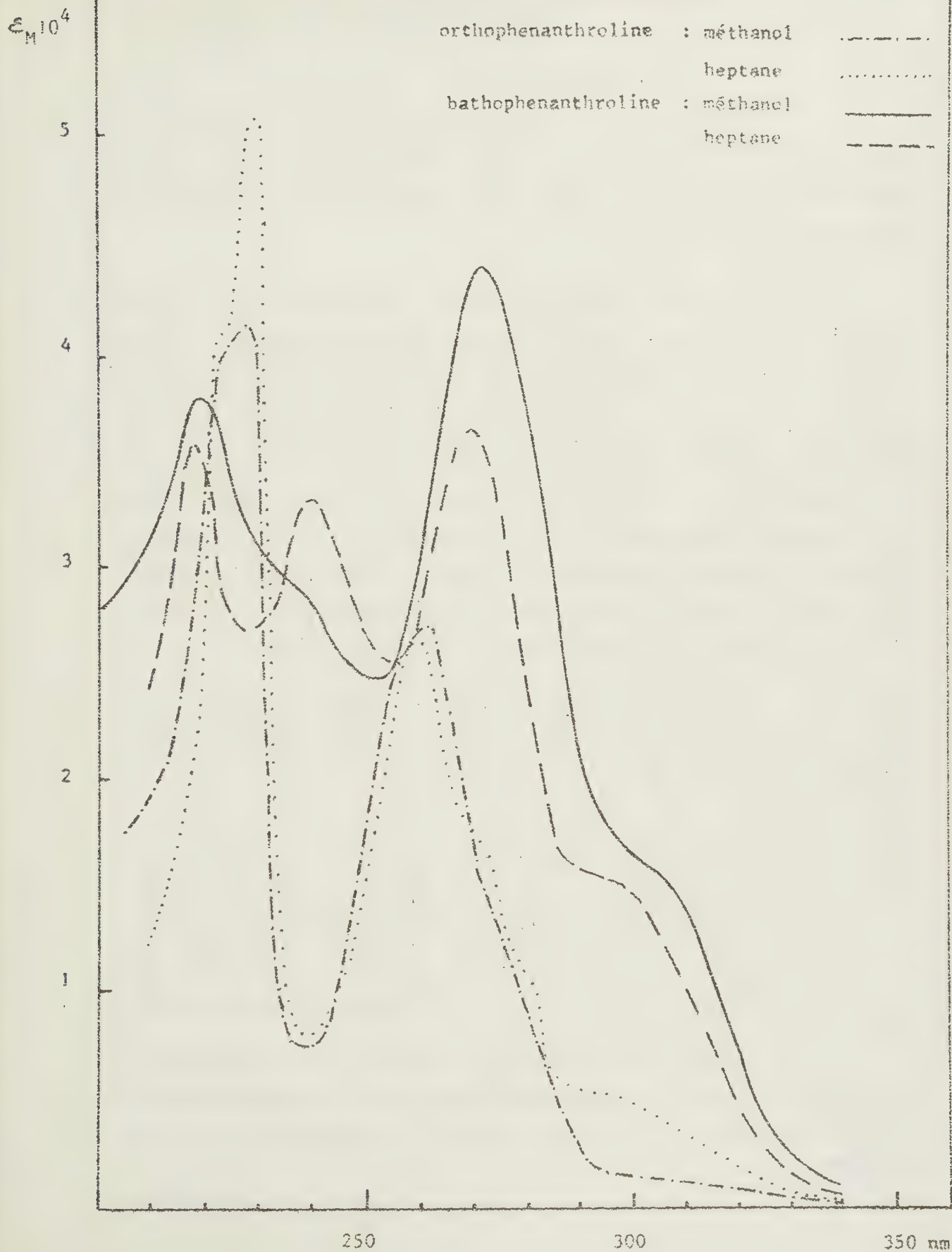
Dans le méthanol, en milieu suffisamment alcalin pour n'avoir que la forme basique en solution (ici tampon oxalate 10^{-3} M de pH = 8,41) il reste 2 pics importants à 219 et 272 nm. Il subsiste également un épaulement vers 306 nm, mais, par contre, l'absorption à 240 nm diminue fortement et ne constitue plus qu'un épaulement sur le pic situé à 219 nm. Le minimum situé à 250 nm se trouve ainsi accentué.

Les coefficients d'extinction molaire correspondant sont respectivement :

λ_{nm}	219	234	272	300
ϵ_M	$3,8 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$

Il est également possible de trouver deux faibles pics à 334 nm ($\epsilon_M = 1700$) et 346 nm ($\epsilon_M = 600$)!

SPECTRES U.V. : POLARITE DU SOLVANT



2°) En fonction du pH

En milieu alcalin, (méthanol, pH 12) le spectre est très voisin de celui obtenu en milieu sensiblement neutre. Les épaulements à 234 et 300 nm semblent un peu plus marqués et on constate une légère diminution de l'absorption à 272 nm.

En milieu acide, l'évolution se fait essentiellement en deux étapes : entre pH 8 et 4, d'une part, puis pour une concentration en HClO_4 supérieure à 2 M. C'est ainsi que le pic situé à 272 nm se déplace régulièrement vers les plus grandes longueurs d'onde : tout d'abord jusqu'à 284 nm, englobant l'épaulement à 300 nm, puis jusqu'à 295 nm, tandis qu'au delà de 320 nm se développe une absorption, se traduisant dans un premier temps par un palier puis par un pic à 344 nm. En-dessous de 250 nm, entre pH 8 et 4, on constate la disparition de l'épaulement à 234 nm tandis qu'apparaissent 2 pics à 216 et 224 nm, élargissant celui situé à 219 nm. Pour les milieux plus acides, on remarque un accroissement de l'absorption vers 200 nm, lent d'abord puis rapide dans les milieux très concentrés en protons.

En milieu de pH 4,40 (tampon trichloracétique), les coefficients d'extinction obtenus pour les maximums sont sensiblement les mêmes qu'à pH 8 (sauf à 350 nm).

λ_{nm}	216	284	350
ϵ_{M}	$3,7 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^3$

Il faut noter toutefois que l'absorption du maximum du pic à 272 nm évolue de manière particulière puisqu'elle commence par diminuer pour augmenter ensuite et atteindre finalement une valeur voisine de celle du départ.

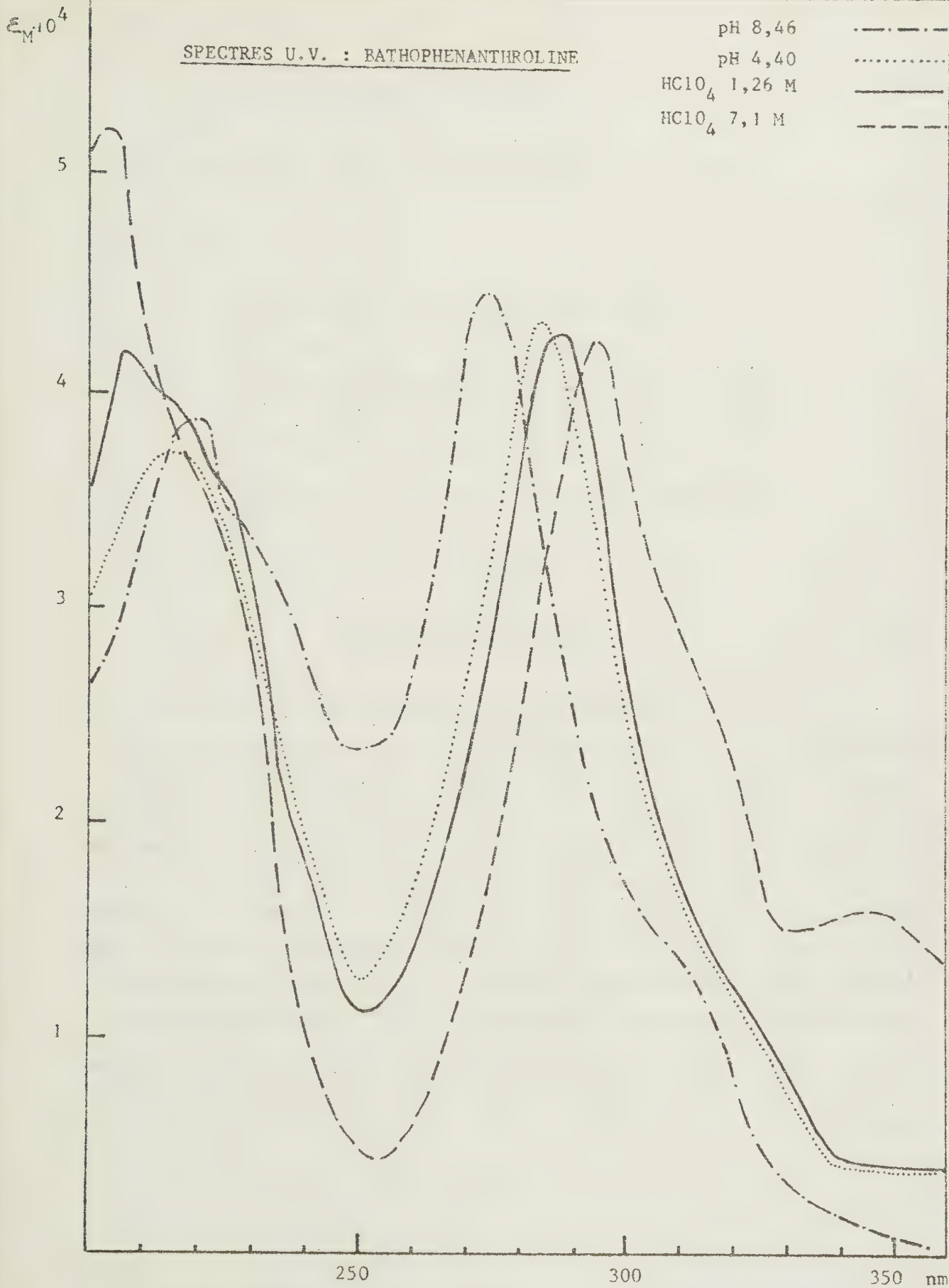
SPECTRES U.V. : BATHOPHENANTHROLINE

pH 8,46

pH 4,40

HClO₄ 1,26 M

HClO₄ 7,1 M



En milieu très acide ($\text{HClO}_4 = 7,64 \text{ M}$) ces coefficients ont pour valeur :

λ_{nm}	204	295	344
ϵ_{M}	$5,2 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$

3°) L'orthophénanthroline

En ce qui concerne l'orthophénanthroline, nos conclusions corroborent celles de LINNEL et KACZMARCZYK (130) : ce corps ne possède que 2 pics (265 et 229 nm) qui évoluent de manière similaire à la bathophénanthroline : le passage de la base à la forme mono puis diacide se traduit par un glissement du pic situé à 265 jusqu'à 272 puis 279 nm, faisant disparaître un épaulement situé à 285 nm. En même temps, l'absorption, faible à 310 et 322 nm, augmente rapidement. De même, le maximum qu'on observe à 229 nm diminue d'intensité et se déplace à 220 nm pendant qu'apparaît une nouvelle bande à 204 nm. Pour le maximum situé à 270 nm, les coefficients d'extinction restent sensiblement constants ($\epsilon_{\text{M}} \approx 2,7 \cdot 10^4$) sauf pour les milieux hyperacides ($\epsilon_{\text{M}} \approx 3,6 \cdot 10^4$ pour $\text{HClO}_4 = 7,1 \text{ M}$). Par contre, la variation est importante à 230 nm ($\epsilon_{\text{M}} = 5,10^4$ dans l'heptane, $4 \cdot 10^4$ dans le méthanol, $3 \cdot 10^4$ en milieu acide).

$\epsilon_M 10^{-4}$

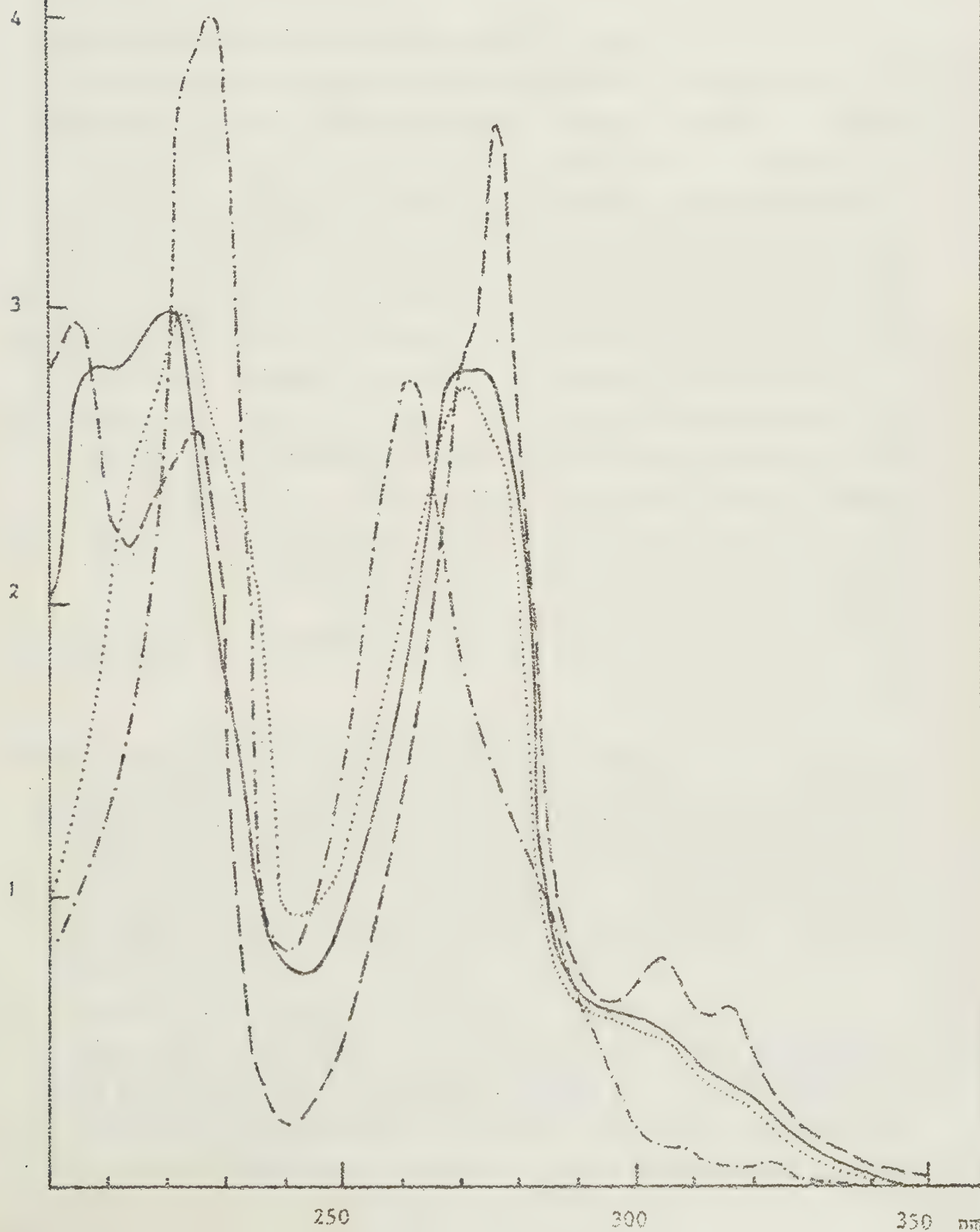
SPECTRES U.V. : ORTHOPHENANTHROLINE

pH 8,46

pH 4,40

HClO₄ 1,26 M

HClO₄ 7,1 M



D - DISCUSSION

A priori, il semble exister une différence fondamentale entre les spectres de la bathophénanthroline et de l'orthophénanthroline dans l'heptane : le premier possède 3 pics principaux (220 - 240 et 270 nm) alors que le second n'en possède que 2 (229 et 265 nm). Mais, lorsqu'on fait la même comparaison dans le méthanol, on observe une évolution parallèle des 2 spectres avec la diminution du pic à 229 nm pour l'orthophénanthroline et à 240 nm pour la bathophénanthroline. Ceci se trouve d'ailleurs confirmé par la transformation en milieu acide qui entraîne pratiquement la disparition de l'absorption à ces longueurs d'onde. Il semble donc que les niveaux d'énergie mis en jeu dans les transitions soient plus séparés dans la bathophénanthroline (faisant apparaître 2 pics à 220 et 240 nm) que dans l'orthophénanthroline (se matérialisant par deux pics confondus à 220-230 nm) mais qu'ils correspondent à la même origine structurelle. Au total, on peut considérer qu'il existe une similitude poussée entre les propriétés spectrales des deux corps, traduisant d'ailleurs la ressemblance de structure qui existe entre eux.

Le problème reste posé de l'influence des groupements phényles.

Il semble difficile de mettre en évidence dans ce spectre une influence propre aux deux groupements substituants : la différence d'absorption entre orthophénanthroline et bathophénanthroline à 200 nm, ne paraît pas correspondre à l'intensité qu'on peut attendre de la bande β du benzène, ($\epsilon_M \neq 10\ 000$). Quant à la bande K ($\epsilon_M < 1000$, $\lambda = 250$ nm) elle se trouve normalement dissimulée par l'absorption du noyau de l'orthophénanthroline.

Par contre, l'influence de la mésomérie se manifeste par un déplacement régulier de 10 à 15 nm vers le rouge pour chacun des pics de la bathophénanthroline. Ce résultat, obtenu sous l'influence de deux groupements phényles, semble un peu faible si on le compare avec le glissement obtenu pour la γ -phénylpyridine par l'action d'un seul cycle (+ 20 nm) (117).

On peut citer à l'inverse, l'exemple du diphenyle où l'empêchement stérique diminue le caractère de double liaison de la jonction entre les deux cycles (60, 155) d'où résulte un très faible déplacement du maximum. Dans le cas présent, il s'agit vraisemblablement d'une structure intermédiaire ne permettant pas la résonance maximum sur l'ensemble du corps, ce qui traduit le caractère de non planéité de la molécule.

On peut donc conclure de ce qui précède que le spectre de la bathophénanthroline se déduit essentiellement de celui de l'orthophénanthroline. Or, pour ce dernier, on a prouvé que les pics mettent en jeu les mêmes transitions que pour le phénanthrène (4,157). Nous allons donc revoir rapidement les données théoriques nous permettant d'assigner une origine aux bandes mises en évidence.

E - STRUCTURE ET SPECTRE DES AZAHYDROCARBURES

a) Théorie de l'électron libre

Le problème des orbitales occupées par les électrons dans les carbures aromatiques a été étudié par la méthode des orbitales moléculaires (173). Toutefois, une approche plus simple a été développée plus récemment et s'est révélée rapidement comme excellente dans l'interprétation théorique des spectres : c'est la théorie dite des "orbitales moléculaires de l'électron libre" (10, 110, 119). Nous allons la résumer rapidement.

Elle est basée sur une similitude de comportement entre les électrons π d'un carbure à doubles liaisons conjuguées (notamment les carbures aromatiques) et les électrons libres dans les métaux. On suppose

qu'ils se comportent comme un "nuage" ou un "gaz électronique" qui, dans le cas des électrons π , est susceptible de se déplacer le long des liaisons doubles de la molécule. Ces électrons sont retenus par l'attraction des charges positives des noyaux, en partie masquée par les électrons des couches internes (électrons σ par exemple). Nous supposons en première approximation que le champ est constant sur toute la molécule, le potentiel augmentant brusquement aux extrémités du système. Le nuage se trouve donc délimité comme par une enceinte sur le périmètre de la molécule. Pour simplifier, on considère que l'électron s'y meut sur une trajectoire à une seule dimension. Notons au passage, que ces différentes caractéristiques justifient les noms divers proposés par plusieurs auteurs pour cette même méthode ("gaz électronique" de KUHN; "modèle métallique" de BAYLISS, etc...). (7, 8, 11, 120, 152 163, 164).

Ce mode de raisonnement est intéressant dans la mesure où il permet de simplifier considérablement la résolution de l'équation de SCHRODINGER et notamment d'atteindre aux différents états d'énergie impliqués dans les transitions. On peut en effet, envisager que l'électron évolue sur le périmètre de la molécule confondu avec un cercle en première approximation, ou bien supposer que le gaz se déplace dans une "enceinte close" rectangulaire ayant les dimensions de la molécule. Dans les deux cas, le résultat est sensiblement le même : il suffit que la distance envisagée corresponde à un nombre entier de fois la demi longueur d'onde associée à l'électron (analogie avec une corde vibrante).

b) Solutions de l'équation

Dans le cas d'un rotateur plan, les valeurs propres de la fonction d'onde, solution de l'équation générale de SCHRODINGER

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

(avec m = masse de l'électron ; h = constante de PLANCK ; E = énergie totale de l'électron et V son énergie potentielle ; ψ = fonction d'amplitude associée à l'électron)

sont de la forme :

$$\psi = k \sin.\theta \quad \text{ou} \quad \psi = k \cos.\theta$$

où θ représente la coordonnée angulaire de l'électron sur l'orbitale, - qui va de 0 à 2π - et k un coefficient où intervient la longueur du périmètre (de manière analogue à la valeur :

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n \pi x}{L} \quad \text{calculé pour un}$$

nuage électronique monodimensionnel de longueur L à la distance x de l'origine).

n "nombre quantique de l'anneau orbital" (orbital ring quantum number) peut prendre toutes les valeurs entières : 0, 1, 2 ... Il correspond au nombre d'ondes qu'on rencontre sur le périmètre L . On peut le représenter par un vecteur perpendiculaire au plan de la molécule.

Quant aux valeurs de E permises par l'équation de SCHRODINGER, on montre qu'elles peuvent prendre les valeurs :

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{2 m L^2}$$

(où L représente ici la longueur du périmètre du cercle) en prenant pour origine de l'énergie un point tel que $V = 0$.

Les niveaux d'énergie correspondent sont séparés par des intervalles croissant selon l'augmentation de n . Le spectre d'absorption va résulter dans la transition d'un électron d'un niveau n occupé à un niveau supérieur libre ($n + n'$). Le nombre d'onde résultant

$$\nu = \frac{E_{n+n'} - E_n}{hc} \quad \text{a pour valeur}$$

$$\nu \text{ cm}^{-1} = \frac{h}{2 \pi c L^2} (2 n n' + n'^2)$$

On voit donc que pour une même transition, la longueur d'onde de la raie émise va augmenter avec L , périmètre de la molécule, qui augmente lui-même avec le nombre de carbone, donc le nombre de cycles condensés : dans une série homologue de carbures aromatiques, la bande principale va se déplacer vers les plus grandes longueurs d'onde, en fonction du nombre de cycles présents.

c) Autres aspects de l'énergie

Toutefois, une étude approfondie des transitions tend à prouver que les niveaux d'énergie ainsi définis ne peuvent expliquer toutes les possibilités existantes de transfert d'électron. Il faut pour cela faire intervenir 4 électrons par niveau (sauf pour le niveau $n = 0$ où on n'en rencontre que 2)!

Ce fait exige deux explications : la première réside dans la rotation de l'électron sur son orbite qui peut se faire dans deux sens d'où création de deux niveaux séparés qu'on matérialise par la notation $\pm n$ et par l'orientation du vecteur correspondant (163). La seconde tient au spin (sens de rotation de l'électron sur lui-même) qui rend compte de la possibilité de trouver deux électrons sur chacune des orbitales ainsi créées (pourvu que leurs spins soient opposés)!

Mais on constate que lorsque les 4 sous-niveaux d'énergie ainsi créés sont remplis, il se produit une double dégénérescence d'où découle leur non différenciation. C'est le cas notamment pour les molécules aromatiques où chaque atome de carbone fournit un électron π . Ces électrons doivent occuper normalement les niveaux les plus bas d'énergie. On trouvera donc dans le benzène deux électrons sur le niveau E_0 et quatre sur le niveau E_1 (correspondant à $n = 0$ et $n = 1$ respectivement), qui, étant saturés, seront dégénérés.



Niveaux d'énergie du naphthalène

Il en sera de même pour les niveaux E_0, E_1, E_2 dans le naphthalène et E_0, E_1, E_2, E_3 dans l'anthracène ou le phénanthrène.

On peut matérialiser cette dégénérescence par le fait que, pour chacun des niveaux, la somme des vecteurs $S_{\pi n}$ et des vecteurs correspondant au nombre quantique d'orbitale cyclique est nulle. On peut considérer que cette dégénérescence provient de l'impossibilité de fixer une origine aux trajectoires circulaires sur une molécule donc d'exprimer avec précision la coordonnée angulaire de l'électron sur son orbitale.

d) Transitions

Selon la nomenclature de PLATT (163) nous appellerons f la couche la plus externe saturée, de nombre quantique n , de la molécule. La première couche vide est, par suite, dénommée g ($n + 1$), la 2ème h ($n + 2$) etc... Les transitions seront ainsi schématisées :

par exemple $f^4 \rightarrow f^3 g$ pour le passage d'un électron de la couche la plus externe f , saturée à 4 électrons sur la couche immédiatement supérieure.

L'effet de la transition peut être déterminé simplement par addition du vecteur $\vec{n}$ du trou que quitte l'électron et du vecteur $\vec{n+1}$ de l'orbitale sur laquelle il arrive. Ces vecteurs étant perpendiculaires au plan de la molécule, on est ramené à la somme algébrique $N = \pm (n + 1) \pm n$.

D'où les solutions possibles $N = \pm 1$ (états B_a et B_b) et

$$N = \pm (2n + 1) \text{ (états } L_a \text{ et } L_b).$$

soit 4 états d'énergie différents possibles qui ne sont plus dégénérés.

Si on tient compte également du Spin de l'électron et de son "trou" qui peuvent être parallèles (auquel cas $\Sigma\sigma = 0$, on a alors un état singulet) ou antiparallèles (alors $\Sigma\sigma = 1$ et on obtient un triplet) ; on a finalement 8 types d'états possibles pour une configuration f_g^3 :

$$1,3_{B_a}, \quad 1,3_{B_b}, \quad 1,3_{L_a}, \quad 1,3_{L_b}$$

D'une manière générale, on désigne par A, B, C.... les états correspondant à $N = 0, 1, 2, \dots$ et par K, L, M.... ceux correspondant à $N = 2n, 2n + 1, 2n + 2, \dots$

Nous tirons de l'article de PLATT (163) les différents exemples de transition suivants :

$\Delta\Sigma n$	Configuration	Etats	
3	f_i^3	$1,3_{D_{a,b}}$	$1,3_{N_{a,b}}$
	$e^3 f_h^4$	$1,3_{D_{a,b}}$	$1,3_{L_{a,b}}$
	$d^3 e^4 f_g^4$	$1,3_{D_{a,b}}$	$1,3_{J_{a,b}}$
2	f_h^3	$1,3_{C_{a,b}}$	$1,3_{M_{a,b}}$
	$e^3 f_g^4$	$1,3_{C_{a,b}}$	$1,3_{K_{a,b}}$
1	f_g^3	$1,3_{B_{a,b}}$	$1,3_{L_{a,b}}$
0	f^4	1_A	

e) Polarisation de la molécule

Cette théorie de l'électron libre, couplée avec la notion de nombre quantique d'orbitale introduite par PLATT, permet de calculer de manière simple et satisfaisante les énergies mises en jeu dans les transitions qu'on rencontre chez les carbures aromatiques polycycliques. PLATT l'a complétée par une représentation simplifiée de la polarisation de la molécule qui s'est révélée pleine d'intérêt pour l'étude des règles de sélection et, d'une manière générale, de l'intensité des transitions. Pour lui, la différence entre les états représentés par a et b peut se schématiser par la position de leur plan de polarisation déterminé par la place des noeuds des orbitales π : dans les états a les noeuds coupent les liaisons alors qu'ils coupent les atomes dans les états b. Etant donné que les demi-ondes sont alternativement positives et négatives, il en résulte une polarisation possible de la molécule. Nous en donnons deux exemples simples dans le tableau suivant (le trait donnant la position théorique des noeuds sur le périmètre de la molécule).

	1_A	1_{B_a}	1_{B_b}	1_{L_a}	1_{L_b}
benzène					
naphtalène					

On peut à partir de ces schémas, déterminer la direction du moment électrique résultant, et en normalisant la somme de toutes les charges

+ et - à une même valeur absolue (par exemple 1/4), la dimension du moment électrique q ainsi défini donne une représentation approchée de la longueur effective du dipôle induit Q et de l'intégrale du moment de transition. On peut représenter l'intensité de la transition par la surface intégrée de la bande $\int \epsilon_M dv$ (ϵ_M = coefficient d'extinction molaire correspondant au nombre d'onde ν). MULLIKEN (148) la caractérise de manière plus précise par la force de l'oscillateur que donne la formule :

$$f_o = 4,31 \cdot 10^9 \int \epsilon_M dv$$

Or, cette force de l'oscillateur est en relation avec la valeur du dipôle induit par la transition.

Elle a en effet pour valeur : $f_o = 1,08 \cdot 10^{11} \cdot \nu \cdot Q^2$ équivalent à $f_o = K \nu q^2$

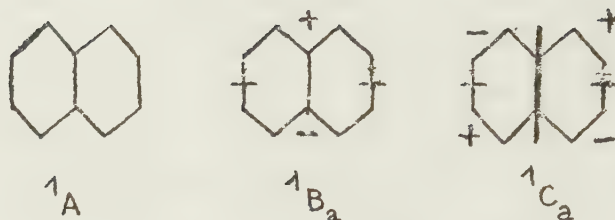
L'appréciation de q d'après le schéma de PLATT permet de classer les transitions d'après leur intensité : on voit bien pour le benzène comme pour le naphthalène, que la valeur du dipôle diminue lorsque le nombre d'ondes augmente : par suite, l'intensité doit être supérieure pour une transition $^1A \longrightarrow B$ que pour une transition $^1A \longrightarrow L$, ce qui est expérimentalement vérifié (pour le benzène, les forces d'oscillateur sont respectivement :

$$f_o (^1A \longrightarrow B) \neq 0,5$$

$$f_o (^1A \longrightarrow ^1L_b) \neq 0,002$$

$$f_o (^1A \longrightarrow ^1L_a) \neq 0,1$$

Cette appréciation doit permettre de retrouver également certaines règles de sélection. Si on considère par exemple pour le naphthalène les transitions $^1A \longrightarrow ^1B_a$ et $^1A \longrightarrow ^1C_a$ on constate que la première fait apparaître un dipôle alors qu'il n'en est rien dans le second cas



La première est donc permise alors que la seconde ne l'est pas. Par contre, la transition ${}^1B_a \longrightarrow {}^1C_a$ sera également possible puisqu'entraînant une variation du dipôle de la molécule. Ceci est valable d'une manière générale, d'où la règle de sélection : "la variation de n doit avoir une valeur impaire". Ceci n'est d'ailleurs vrai en toute rigueur que pour les dérivés à structure rigoureusement symétrique, comme nous le verrons plus loin.

Il existe une autre loi de sélection qui ne relève pas de l'explication schématique de PLATT. Elle est toutefois extrêmement classique. "Les transitions entre états singulets et triplets sont interdites". Elle explique donc qu'on ne puisse mettre en évidence les états triplets que par phosphorescence.

f) Etude de quelques carbures. Le phénanthrène

Pour illustrer cet exposé, nous avons rassemblé dans un tableau les propriétés des principales bandes des trois premiers carbures à cycles aromatiques condensés linéaires. Nous y avons adjoint le phénanthrène dont nous discuterons le cas séparément comme introduction à l'étude des phénanthrolines.

		^1L_b	^1L_a	^1B_b	^1G_b	^1B_a
Benzène	λ	263	208	184		
	ϵ_M	220	6.900	46.000		
	f_o	0,002	0,10	0,69		
Naphthalène	λ	312	289	220	190	167
	ϵ_M	280	9.300	133.000	10.000	30.000
	f_o	0,002	0,18	1,70	0,2	0,6
Anthracène	λ	-	379	256	220	186
	ϵ_M	-	9.000	180.000	14.500	32.000
	f_o	-	0,10	2,28	0,28	0,65
Phénanthrène	λ	353	302	254	212	187
	ϵ_M	350	16.000	65.500	33.000	31.000
	f_o	0,003	0,18	1,09	0,60	0,59

La transition ^1B_b est normalement la plus intense. Son évolution est logique puisque longueur d'onde, coefficient d'extinction et force d'oscillateur augmentent régulièrement avec le nombre de cycles. Elle est polarisée longitudinalement selon le grand axe de la molécule et comprend souvent un pic important avec 2 ou 3 épaulements peu différenciés.

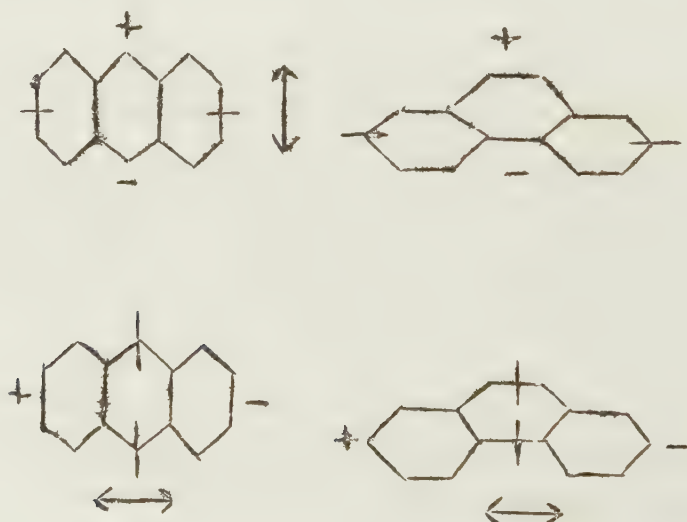
La transition ^1B_a est située en dehors du domaine accessible aux appareils courants. Nous signalerons donc simplement que son plan de polarisation est perpendiculaire au grand axe de la molécule.

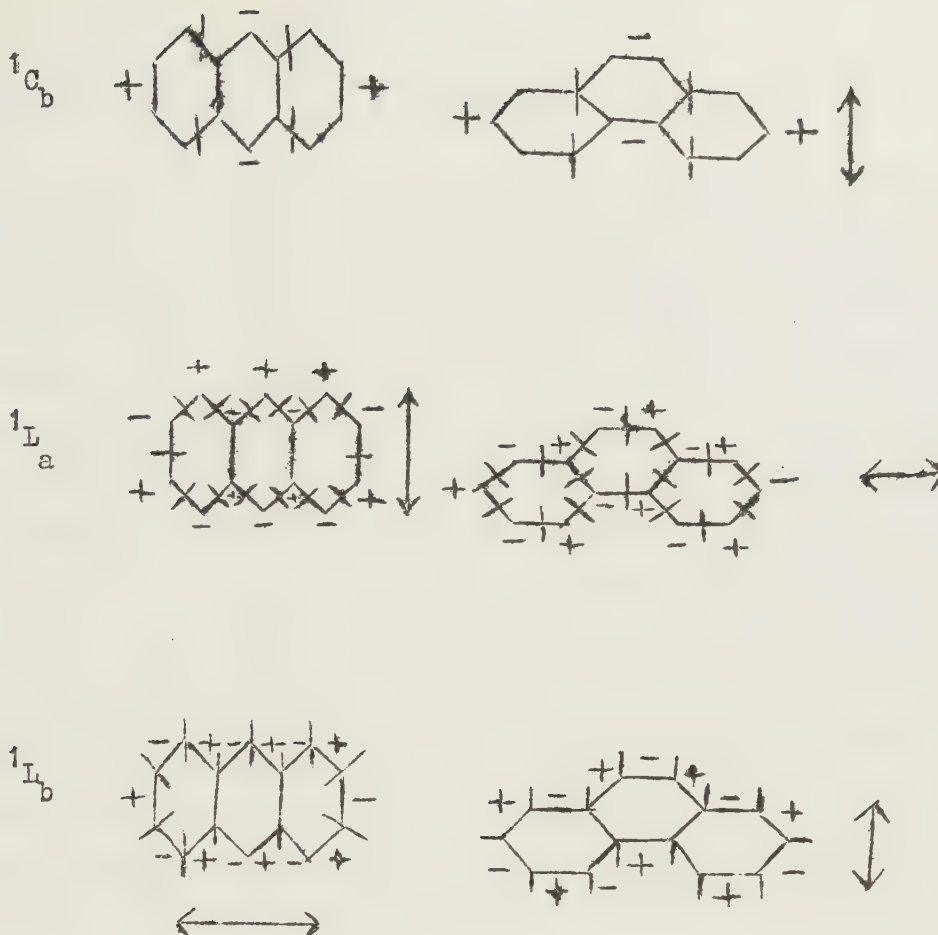
Les transitions ^1L sont, comme prévu, beaucoup moins intenses. Celle qui met en jeu le niveau ^1L_b est assez peu sensible aux variations

de structure : son absorption se déplace peu en fonction du nombre de cycles. Par suite, dans l'anthracène, elle se trouve dissimulée par la transition ^1L_a , beaucoup plus mobile. Leur polarisation est normale (perpendiculaire au grand axe pour a, parallèle pour b) et on observe assez facilement la structure fine des bandes surtout pour ^1L_b .

Il reste également une transition normalement interdite et qui absorbe faiblement vers 200 nm, entre les pics correspondant à ^1B_a et ^1B_b . PLATT l'attribue au niveau ^1G_b .

Le phénanthrène est intéressant car l'absence d'un centre de symétrie altère les propriétés normalement rencontrées chez l'anthracène : il ne subsiste en effet qu'un axe de symétrie, parallèle à la petite dimension de la molécule. D'autre part, ce petit axe ne coupe pas la molécule sur les atomes, comme dans les carbures précédents, mais sur les liaisons. Ces deux caractères structuraux entraînent un certain nombre de conséquences qui permettent d'interpréter les différences spectrales entre anthracène et phénanthrène comme on peut le constater dans le tableau suivant emprunté à PLATT (163)!





Les niveaux 1_B possèdent la même polarisation dans les molécules d'anthracène et de phénanthrène. Chez ce dernier cependant, la non linéarité des cycles constitue une gêne à la libre rotation des électrons sur l'ensemble de la molécule. Les transitions $1B$ nécessitant une évolution des électrons sur tout le périmètre de la molécule, voient par suite leur probabilité diminuer. Par contre, la transition $1C_b$, interdite dans les carbures symétriques devient ici permise, donc intense, car elle entraîne l'apparition d'un dipôle orienté parallèlement à l'axe de la symétrie.

Quant aux transitions $1L$, leur principale caractéristique réside dans l'orientation de leur plan de polarisation perpendiculaire à celle observée dans les autres carbures. Leur intensité est un peu plus forte car elles se trouvent favorisées par suite de la diminution des transitions $1B$.

g) L'orthophénanthroline

L'introduction de deux atomes d'azote en 1-10 dans la molécule de phénanthrène va forcément modifier le spectre obtenu. Par leur charge positive, ils vont tendre à abaisser le niveau d'énergie de l'état fondamental, produisant un effet hypsochrone. Cependant, leur position par rapport à l'axe de symétrie va conduire à une influence différente selon l'orientation du dipôle : les transitions ^1L_b et ^1C_b dont le plan de polarisation est parallèle à cet axe, ne seront pratiquement pas modifiées. Au contraire, les transitions ^1L_a et ^1B_b voient leur maximum se déplacer vers les plus courtes longueurs d'onde (265, 285 nm pour ^1L_a , 229 nm pour ^1B_b). Il en résulte un recouvrement par cette dernière de la bande ^1C_b située à 220 nm, avec formation d'un pic commun. La position 1-10 des atomes d'azote renforce d'ailleurs la gêne à la migration des électrons sur l'ensemble de la molécule. Elle influence au maximum l'effet hypsochrone précédent comme elle donne un effet hypochrone marqué sur la transition ^1B_b : Si l'introduction des atomes d'azote se fait en 4-7, l'effet est beaucoup moins net comme l'a montré PERKAMPUS (157).

La bathophénanthroline

Etant donnée la correspondance entre les transitions mises en jeu dans le phénanthrène et l'orthophénanthroline d'une part et l'ortho et la bathophénanthroline d'autre part, on peut dresser le tableau comparatif suivant résumant les propriétés de ces trois corps en solution dans l'alcool.

		^1L_b	^1L_a	^1B_b	^1C_a
phénanthrène	limites (nm)	310-350	270-310	220-270	190-220
	maximums (nm)	6 pics	3 pics	254	212
	ϵ_M	350	16 000	65 000	33 000
O! phénanthroline	limites (nm)	290-340	240-290	225-240	210-225
	maximums (nm)	310-332	260(285)	229	(220)
	ϵ_M	1 000	27 000	52 000	40 000
bathophénanthroline	limites (nm)	290-350	250-290	225-250	210-225
	maximums (nm)	300-334-346	272	240	220
	ϵ_M	15 000	44 000	29 000	38 000

On voit s'y confirmer un certain nombre de données que nous avons déjà envisagées à propos de l'orthophénanthroline :

Tout d'abord la stabilité des niveaux d'énergie ^1C_b et ^1L_b alors que les bandes correspondant aux transitions ^1L_a et ^1B_b sont extrêmement mobiles. Pour ces derniers, l'effet de mésomérie dû aux deux groupements phényles entraîne dans la bathophénanthroline un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde compensant en partie l'effet hypsochrome qui résulte de la présence des deux atomes d'azote.

En ce qui concerne l'intensité, on constate que celle de la transition ^1C_b reste sensiblement constante donc peu influencée par les substitutions. Au contraire, celle de la transition ^1B_b diminue de manière extrêmement marquée et entraîne une augmentation compensatrice de l'absorption due aux transitions ^1L_a et ^1L_b .

Ceci confirme l'hypothèse que, plus il existe d'obstacles à la libre rotation des électrons sur le périmètre de la molécule, plus il est difficile qu'une seule onde s'établisse sur l'ensemble de celle-ci. Par contre, un système d'ondes stationnaires avec un noeud par atome ou par liaison se trouve corrélativement favorisé. Dans le cas de la bathophénanthroline, l'influence des deux cycles aromatiques crée en 4,7 deux points d'interférence très marqués avec les électrons π . Cette action se conjugue avec la dissymétrie de la molécule et l'influence des atomes d'azote pour donner un affaiblissement maximum de la transition ${}^1B_b$ alors que celles concernant les niveaux ${}^1L$ se trouvent fortement renforcées.

On constate également la disparition de la structure fine d'où diminution importante du nombre des pics par rapport au phénanthrène même dans les solvants apolaires. Ce phénomène est pratiquement commun à tous les hétérocycles azotés aromatiques.

La comparaison des spectres obtenus dans différents milieux doit permettre d'étudier l'influence des atomes d'azote sur les propriétés d'absorption.

Il est très difficile de mettre en évidence une transition $n \longrightarrow \pi^*$ résultant du passage d'un électron non liant sur une orbitale antiliante. L'absorption qui en résulte se rencontre normalement vers les grandes longueurs d'onde dans les solvants apolaires par suite de la faible différence existant entre les deux niveaux d'énergie. En milieu polaire, l'interaction solvant-soluté due à des liaisons hydrogène change le caractère de l'orbitale non liante produisant un glissement vers les plus grandes fréquences où elle se trouve cachée par la bande ${}^1L_b$ (transition $\pi \longrightarrow \pi^*$). Il doit donc en résulter une diminution de l'absorption à la limite du spectre lors du passage de l'heptane au méthanol. Or, ce phénomène est ici très difficile à mettre en évidence : la faible solubilité de la bathophénanthroline dans l'heptane conjuguée avec l'intensité peu importante de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ (résultant du recouvrement peu marqué des orbitales mises en jeu) ne permet pas de déterminer avec précision les coefficients d'extinction au-delà de 320 nm

et d'étudier leur variation. On ne peut donc tirer de conclusion valable sur l'existence d'une telle transition dans le spectre.

Par contre, le passage de l'heptane au méthanol se traduit par une diminution du pic dû à la transition ^1B_b avec augmentation parallèle de la transition ^1L_a . L'évolution est encore plus nette sous l'influence de l'acidité du milieu : le niveau ^1C_b ne subit pratiquement pas de modification. Mais la bande correspondant à ^1L_a se déplace avec une régularité assez remarquable (+ 10 nm par proton fixé pour la bathophénanthroline, + 7 nm pour l'orthophénanthroline). En même temps, on assiste à la disparition pratiquement totale de la transition ^1B_b , au contraire de la transition ^1L_b qui voit son importance augmenter fortement.

Il semble donc qu'on puisse envisager la participation des électrons de l'azote à l'absorption des différentes transitions $\pi - \pi^*$, ce qui peut s'expliquer si on considère que dans les hétérocycles azotés, il existe un état d'hybridation trigonale sp^2 pour les électrons de l'azote. A l'état normal (solvant apolaire) cette hybridation permet aux électrons de participer aux transitions d'énergie. Les changements qui surviennent sous l'influence de conditions extérieures (solvant polaire, réaction avec 1 ou 2 protons) peuvent alors s'interpréter par une dissociation partielle de l'état hybridé, ce qui entraîne une modification des états d'énergie et du plan de polarisation éventuels que complète l'action du champ électrique important créé par le proton. Quant à l'absorption qui se développe vers 200 nm, nous pouvons avancer deux hypothèses : glissement de la transition ^1B_b vers les plus courtes longueurs d'onde (cette absorption se développe parallèlement à la disparition du pic situé à 229 nm pour l'orthophénanthroline et à 240 nm pour la bathophénanthroline) soit glissement du pic correspondant à ^1B_a vers les plus grandes longueurs d'onde. Mais, seule une étude de la polarisation de l'absorption pourrait répondre à cette question.

CHAPITRE III

FLUORESCENCE

A - INTRODUCTION

A notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée sur les propriétés de la bathophénanthroline dans le domaine de la fluorescence. Pourtant, elle peut être intéressante à plus d'un titre. Tout d'abord, au point de vue analytique puisque la fluorescence peut éventuellement nous permettre de doser ce corps, des complexes qui en dérivent ou des sels insolubles auxquels ils donnent naissance ; mais aussi, pour essayer de préciser la structure de la molécule. C'est surtout dans cette optique, que l'orthophénanthroline et certains de ses dérivés ont été étudiés (71, 101, 123)!

Nous avons donc essayé de mettre en évidence le phénomène de fluorescence

- a) dans un solvant polaire et un solvant apolaire (méthanol et heptane respectivement)
- b) dans le méthanol à différents pH allant d'un milieu alcalin (pH 12 environ) jusqu'à des milieux hyperacides (HClO_4 12 M).

B - PARTIE EXPERIMENTALE

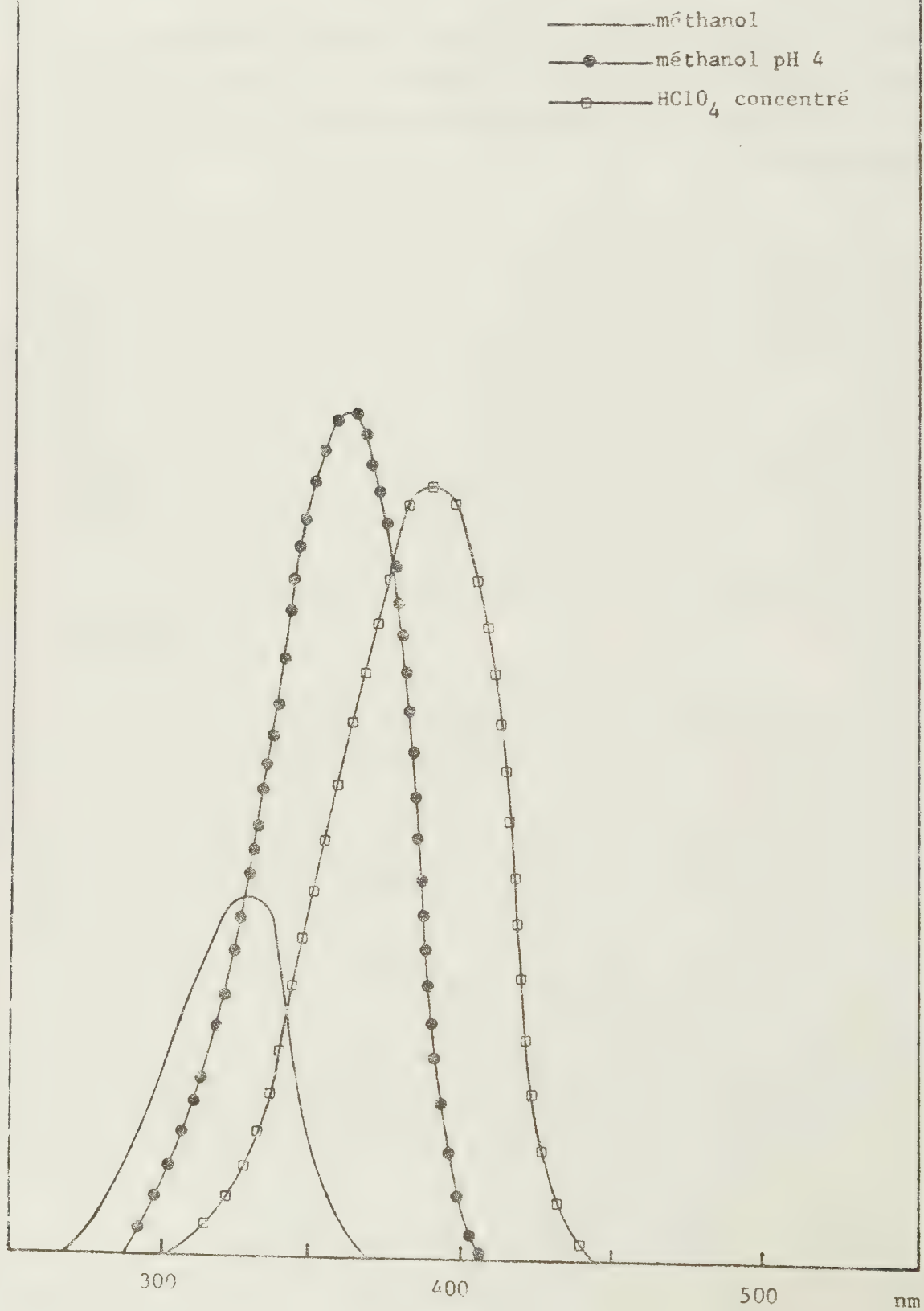
En ce qui concerne la préparation des solutions (notamment pour l'ajustage du pH), nous avons travaillé dans les mêmes conditions que pour l'étude des spectres U.V.

- Quant à l'appareillage, il était constitué d'un spectrofluorimètre SAFAS spectralux 1800.
- Toutes les mesures ont été corrigées pour une émission éventuelle du solvant ou d'une impureté ou pour la diffusion de la lumière par le milieu (effet RAYLEIGH) en faisant un témoin du solvant ou de la solution tampon utilisée.

FLUORESCENCE DE LA BATHOPHENANTHROLINE

I

Spectres d'excitation (solution 10^{-4} M)

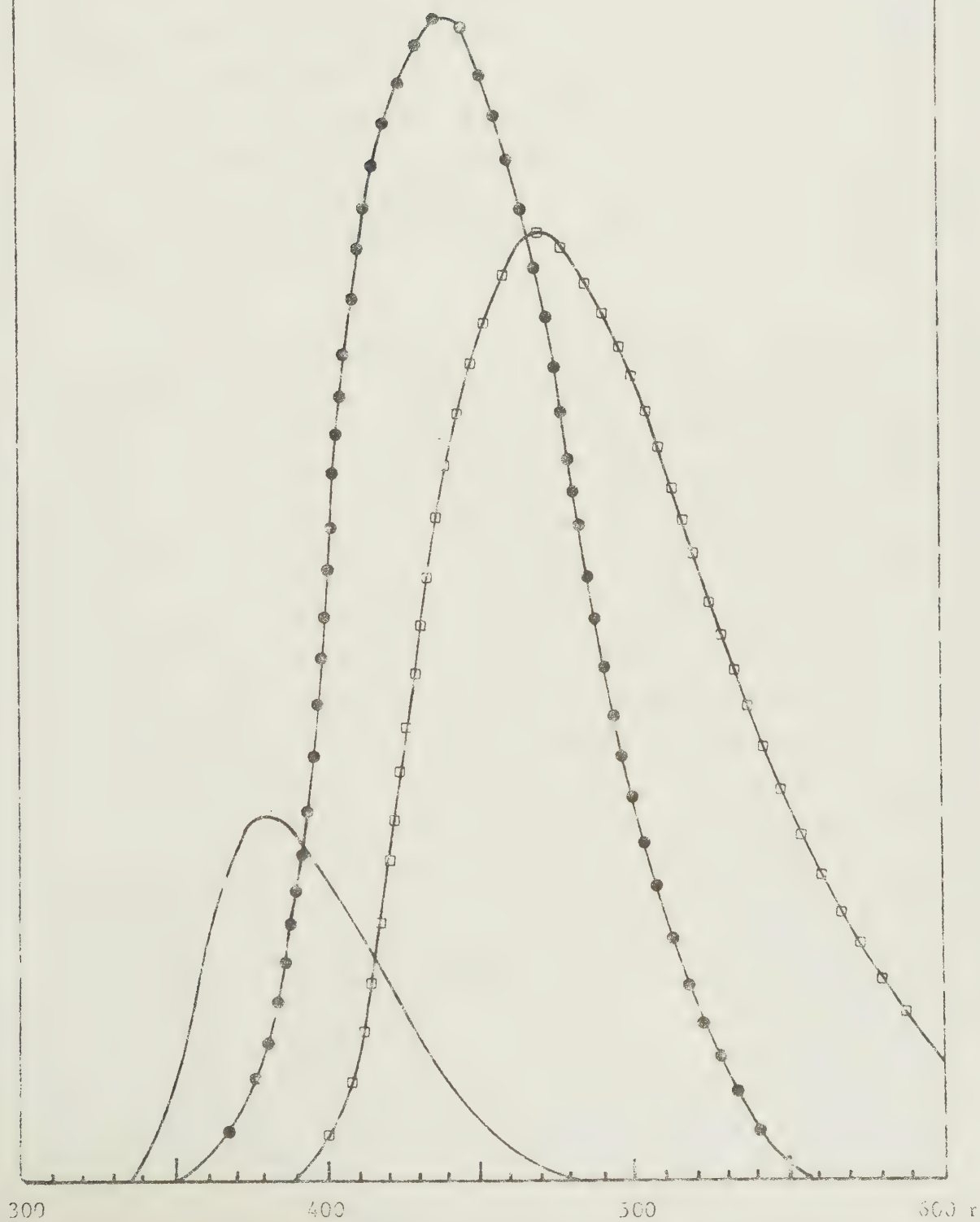


FLUORESCENCE DE LA BATHOPHENANTHROLINE

I

Spectres d'émission (solution 10^{-4} M)

— méthanol
—●— méthanol pH 4
—□— HClO_4 concentré.



C - RESULTATS

L'émission de fluorescence est difficile à étudier dans l'heptane. Tout d'abord à cause de la faible solubilité de la bathophénanthroline dans ce solvant. Mais aussi parce que l'intensité du phénomène y est extrêmement faible. En employant une forte énergie d'excitation et une grande sensibilité de détection, et en travaillant sur une solution saturée, on peut cependant mettre en évidence un pic de très faible importance dont le maximum se situe à 380 nm et dont l'excitation s'effectue à 320 nm. Toutefois, son intensité est environ 10 fois plus faible que celle obtenue avec une solution dans le méthanol de concentration $2 \cdot 10^{-5} M$, ce qui, à concentration égale, donne une émission environ 100 fois plus faible.

Dans le méthanol, en milieu suffisamment alcalin pour n'avoir que la forme basique en solution, l'émission est nette. L'excitation possède un maximum situé à 320 nm. Le maximum de la réémission se trouve à 380 nm avec 2 petits pics à 370 et 390 nm. Lorsqu'on trace la courbe donnant l'intensité de l'émission en fonction de la concentration, on constate qu'elle passe par un maximum pour une concentration un peu supérieure à $10^{-4} M$ et décroît rapidement pour les solutions à teneur plus élevée. D'autre part, la partie croissante de la courbe n'est pas linéaire mais s'aplatit rapidement. On peut raisonnablement attribuer ce phénomène à l'effet de filtre interne, étant donné le coefficient d'extinction molaire élevé (environ $5 \cdot 10^3$) de la bathophénanthroline à la longueur d'onde d'excitation. (à titre d'exemple, une solution $10^{-4} M$, de densité optique égale à 0,5 ne transmet qu'environ 1/3 de la lumière d'excitation après 1 cm. La décroissance de la transmission étant exponentielle, une particule située au milieu du trajet lumineux ne reçoit qu'approximativement la moitié de l'intensité lumineuse qui frappe la face antérieure de la cuve : son rendement de fluorescence se trouve diminué dans les mêmes proportions).

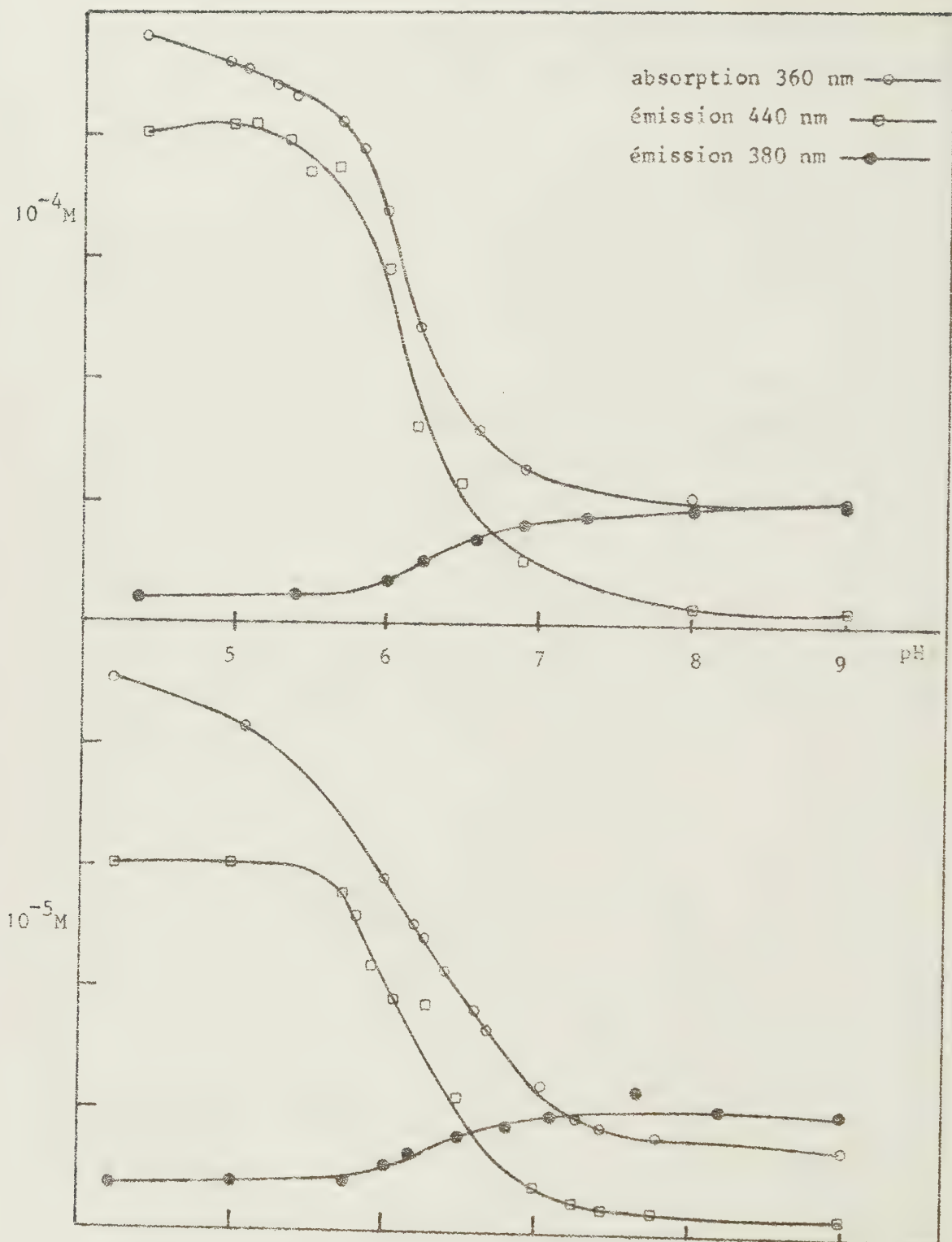
Le phénomène est d'ailleurs semblable dans d'autres solvants (comme l'acétonitrile) où la bathophénanthroline possède aussi une fluorescence importante.

En augmentant l'acidité du milieu, on observe une variation importante de l'émission : il apparaît une fluorescence bleue nettement visible à l'oeil. La longueur d'onde d'excitation la plus efficace se trouve alors à 360 nm et le maximum de réémission à 440 nm.

Nous avons tracé en fonction du pH les courbes de variation de l'émission à 380 et 440 nm ainsi que la densité optique à 360 nm. On observe un parallélisme remarquable des différentes propriétés : le rapport entre la densité optique à 360 nm et l'émission à 440 nm est pratiquement constant, alors que l'émission à 380 nm varie sensiblement en raison inverse. On peut constater sur ces courbes que l'intensité de la fluorescence pour une solution 10^{-4} M est sensiblement 4 fois plus importante en milieu acide qu'en milieu alcalin. D'autre part, la courbe reliant intensité et concentration est rigoureusement linéaire dans cette zone de pH pour les teneurs inférieures à 10^{-4} M.

FLUORESCENCE DE LA RATHOPHENANTHROLINE





FLUORESCENCE DE LA BATHOPHENANTHROLINE

Courbes Intensité = f (pH)

—○— absorption 360 nm
 —■— absorption 390 nm
 - -○- - émission 470 nm
 - -●- - émission 440 nm



FLUORESCENCE DE LABATHOPHENANTHROLINE = COURBES INTENSITE = $f[\text{HClO}_4]$

Lorsqu'on fait croître l'acidité du milieu, l'intensité de la fluorescence augmente régulièrement mais faiblement jusqu'à une concentration 1 M en HClO_4 . Par contre, à partir de 2 M et jusqu'à 4 M il y a une diminution très importante de l'émission allant pratiquement jusqu'à l'extinction totale. Cette variation ne se produit pas pour les mêmes concentrations que celle de l'absorption qui, elle, ne se produit que pour une concentration supérieure à 4 M.

Enfin, si l'on continue à augmenter la teneur en HClO_4 jusqu'à 12 M on voit se développer une nouvelle fluorescence verte (maximum à 470 nm avec excitation à 380 nm).

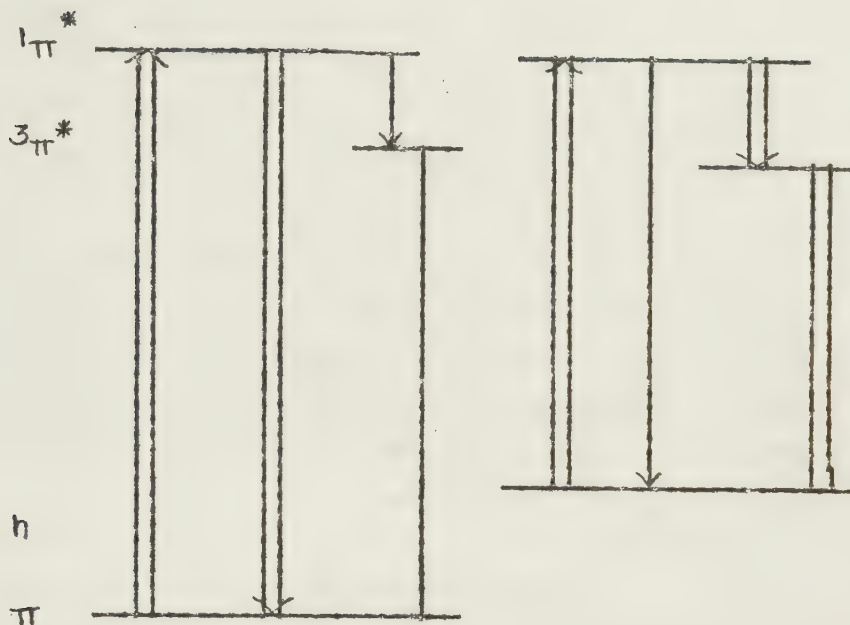
D - DISCUSSION

1°) Comparaison heptane-méthanol

La comparaison de la fluorescence obtenue dans différents milieux peut apporter une réponse à un problème que nous avons laissé en suspens lors de l'étude des spectres U.V. En effet, dans l'heptane la fluorescence est pratiquement inexistante alors que dans le méthanol ou en milieu acide, elle est intense.

Il est admis généralement que cette variation met en évidence le rôle joué par une transition $n \longrightarrow \pi^*$ dans l'absorption des radiations électromagnétiques. En effet, la probabilité de cette transition est peu importante par suite du faible recouvrement des orbitales. Ceci se matérialise par la valeur peu élevée des coefficients d'extinction qui lui correspondent ($\epsilon_M = 10^2$) en opposition avec celles des transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ de probabilité plus élevée et dont les coefficients d'extinction sont également plus importants ($\epsilon_M = 10^3$ à 10^4). La probabilité de retour à l'état fondamental est évidemment du même ordre de grandeur, ce qui explique que la durée de vie à l'état excité sera

bien supérieure pour la transition $\pi^* \rightarrow n$ que pour celle mettant en jeu les orbitales $\pi^* \rightarrow \pi$. Or, on sait que l'allongement de la durée de l'état excité facilite la perte d'énergie sous des formes non radiatives (chaleur, photochimie, transitions non lumineuses, etc.) mais aussi le passage π^* (singulet) $\rightarrow \pi^*$ (triplet) dont la probabilité est très faible dans les conditions normales (ceci est d'autant plus facile que les niveaux $^1\pi^*$ et $^3\pi^*$ sont plus voisins dans ce type de molécule et que la constante de vitesse du passage $^1\pi^* \rightarrow ^3\pi^*$ y est plus élevée). Comme les émissions lumineuses des molécules ne prennent pratiquement naissance que de l'état excité de plus basse énergie, c'est la nature de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde qui va conditionner le phénomène de réémission lumineuse : s'il s'agit d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ c'est le phénomène de fluorescence qui va dominer alors que si les niveaux d'énergie impliqués sont $n \rightarrow \pi^*$ ou n'aura pas de fluorescence mais le corps sera phosphorescent (transition triplet-singulet)!

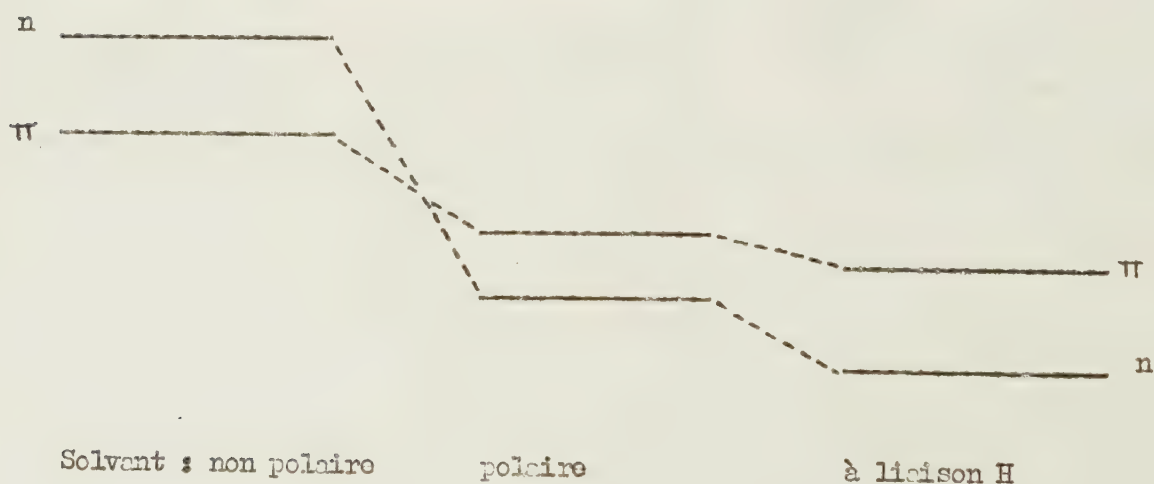


	transition $\pi \longrightarrow \pi^*$	transition $n \longrightarrow n^*$
ε max.	$10^3 - 10^5$	10^2
durée de vie	$10^{-9} - 10^{-7}$ sec	$10^{-7} - 10^{-5}$ sec
écartement singulet triplet	important	faible
vitesse de passage $S \longrightarrow T$	de même ordre que $S_1 \longrightarrow S_0$	plus rapide que $S_1 \longrightarrow S_0$

L'absence de fluorescence dans l'heptane, solvant non polaire nous permet donc de conclure que l'absorption dans la région de 300 nm met en jeu à la limite de la bande ^1L_b vers les grandes longueurs d'onde une absorption d'origine différente correspondant à une transition $n \rightarrow \pi^*$

Si on opère avec une solution dans le méthanol, on assiste à un glissement des niveaux d'énergie à la fois sous l'influence de la polarité du solvant et de la création de liaisons hydrogène. Dans le cas d'une molécule comme la bathophénanthroline possédant un moment dipolaire assez important, il est possible d'envisager les phénomènes mis en jeu en ce qui concerne les 3 états π , n , π^* , mis en jeu.

L'énergie du niveau π subit une diminution très faible par suite de sa polarisation lorsque la polarité du solvant augmente et n'est pratiquement pas influencée par des liaisons hydrogène. Au contraire, les électrons non liants sont très sensibles à ces variations puisqu'ils interviennent directement dans les interactions avec le solvant. Par suite, le niveau d'énergie correspondant va s'abaisser fortement lorsque la polarité ou la possibilité de liaison H va intervenir.



Il en résulte que l'état d'énergie n , normalement le plus élevé de l'état fondamental possède souvent dans ces solvants un niveau inférieur à l'état π

Le comportement du niveau π antiliant est un peu plus délicat à expliquer. La transition à l'état excité aboutit généralement à une structure plus polaire. C'est notamment vrai pour les hétérocycles azotés où la charge portée par l'azote augmente en général après absorption d'une énergie électromagnétique, se traduisant par une augmentation de la basicité de la molécule. Il en résulte que la transition à l'état excité s'accompagne d'une stabilisation accrue de la molécule par un solvant polaire. En outre, elle est suivie d'après le principe de FRANCK CONDON (qui avance que les transitions électroniques se produisent plus rapidement que les mouvements des noyaux) d'un réarrangement des molécules du solvant avec création de liaisons H qui peuvent être importantes.

_____ : état de Franck Condon
 ===== : état stable

=====



Solvant : non polaire

polaire

à liaison H

Si on fait le total des transformations des niveaux d'énergie, on constate que le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire donnant des liaisons H se traduit par un rapprochement des niveaux π - π^* alors que les niveaux n et π^* tendent à s'éloigner.

Dans ces conditions, la transition de plus basse énergie devient alors celle qui met en jeu les niveaux π et π^* , fortement fluorescente. Un changement de solvant se traduit donc par une variation brutale de la fluorescence, et s'accompagne généralement d'un glissement vers le rouge de l'absorption comme de la fluorescence.

C'est l'explication classique admise par différents auteurs (25, 54, 105, 106, 132) et appliquée à des nombreux hétérocycles azotés (133, 134, 202)!. Elle peut raisonnablement être appliquée ici et prouve que l'absorption dans la région de 320 nm possède bien deux origines distinctes correspondant à des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ très voisines!

2°) milieu acide

L'étude de la fluorescence de la bathophénanthroline en milieu acide nous a semblé intéressante : On note tout d'abord un déplacement régulier vers le rouge des bandes d'émission ($380 \rightarrow 440 \rightarrow 470$ nm) qui est parallèle à celles des bandes d'absorption ($320 \rightarrow 360 \rightarrow 390$ nm). Ceci confirme ce que nous avons dit précédemment puisque l'augmentation de l'acidité s'accompagne d'un accroissement de la polarité du milieu et que la fixation d'un proton possède, en plus marqué, le même effet qu'une liaison hydrogène.

Mais, il faut surtout remarquer que le passage d'un milieu alcalin à un milieu acide s'accompagne d'une variation nette de la fluorescence qui correspond exactement à celle de l'absorption à 360 nm. On peut en conclure que le pK à l'état fondamental (pK_a) et à l'état excité (pK_a^*) ont sensiblement la même valeur. Ceci est assez surprenant quand on sait que pour la plupart des acides, on rencontre des différences pouvant aller jusqu'à 5 unités de pK !. Les hétérocycles azotés présentent d'ailleurs à l'état excité un caractère basique beaucoup plus marqué qu'à l'état fondamental (par exemple, pour l'acridine les valeurs sont respectivement $pK_a = 5,45$ et $pK_a^* = 10,3$ (205)). Et on a pu calculer d'après la théorie des orbitales moléculaires que l'excitation d'un hétérocycle azoté se traduit par une migration des électrons vers l'azote augmentant ainsi sa capacité de fixation des protons (44)!. (Ceci est d'ailleurs possible puisque la réaction de dissociation protolytique est beaucoup plus rapide que la décroissance de l'état excité). Pour expliquer cette différence de comportement entre la bathophénanthroline et les autres hétérocycles, on peut penser qu'en milieu alcalin une réaction mettant en jeu plusieurs molécules

de bathophénanthroline est susceptible de se produire et que ce n'est pas la molécule elle-même qui est responsable de la fluorescence mais le dérivé ainsi formé qui serait par ailleurs incapable de fixer un proton à l'état excité.

Nous avons envisagé plusieurs hypothèses quant à la nature possible de ce corps. La première réside dans la formation d'un "excinère". On sait qu'il s'agit d'un dinère provenant de la réaction d'une molécule à l'état excité et d'une molécule au niveau fondamental d'énergie (13, 14, 15, 62, 63, 198) et qui se caractérise par l'émission d'une fluorescence décalée vers les grandes longueurs d'onde. L'existence de cet excinère augmente rapidement avec la concentration (sensiblement comme le carré de celle-ci). Un tel corps pourrait perturber l'équilibre de la formation de l'acide à l'état excité, la réaction pouvant se produire de préférence à celle de fixation d'un proton par la molécule. Pour étudier sa formation éventuelle, nous avons étudié le spectre de la bathophénanthroline en milieu pH 10 environ, à différentes concentrations, allant de 10^{-5} à $5 \cdot 10^{-4}$ M. Or, si l'intensité varie d'un spectre à l'autre, pour chaque spectre le rapport des intensités à différentes longueurs d'onde reste sensiblement constant, ce qui prouve qu'il n'y a pratiquement pas de déformation du spectre.

D'autre part, nous avons recommencé à une concentration de 10^{-5} M l'étude que nous avions effectuée à 10^{-4} M et qui portait sur l'étude de l'absorption à 360 nm et de la fluorescence à 380 et 440 nm. Nous avons retrouvé le même résultat, c'est-à-dire l'existence d'une même valeur de pK_a à l'état fondamental et à l'état excité. Or, l'existence d'un excinère, possible à 10^{-4} M ne l'est plus pour 10^{-5} M : on sait en effet que sa formation dépend de la probabilité de collisions entre une molécule à l'état excité (dont la durée de vie est de 10^{-8} secondes environ) et une molécule à l'état fondamental. D'après les lois de la diffusion, il faut une concentration minimale, bien supérieure à 10^{-5} M pour que ce type de collision puisse se produire. Le fait que le résultat ne varie pas confirme donc l'absence d'excinère. Ceci

n'est pas surprenant car on n'a constaté que rarement son existence chez des hétérocycles (15).

En rapprochant les propriétés de la bathophénanthroline de celles de l'orthophénanthroline, nous avons ensuite évoqué la possibilité de formation de complexes. On sait en effet (55, 70) que l'orthophénanthroline en gros excès peut complexer le proton pour donner naissance à des composés de la forme $[(\text{C. phén.})_2 \text{H}]^+$ et $[(\text{O. phén.})_3 \text{H}]^+$. Ces complexes ont été étudiés par potentiométrie. La variation des spectres U.V. en fonction du pH que nous avons analysée pour la bathophénanthroline ne nous a ^{pas} permis de montrer l'existence de dérivés équivalents. Pourtant ces complexes peuvent présenter une réactivité et une fluorescence très différentes de celles de la bathophénanthroline. Nous ne pouvons donc résoudre pour l'instant ce problème mais il reste possible toutefois de l'aborder ultérieurement en étudiant en parallèle par fluorescence et par potentiométrie des solutions de bathophénanthroline dans le méthanol en milieu légèrement alcalin.

3°) milieu hyperacide

Lorsqu'on passe en milieu hyperacide, la bathophénanthroline retrouve un comportement plus classique : elle est normalement plus alcaline à l'état excité qu'à l'état fondamental comme le prouvent les courbes de variation d'absorption et de fluorescence en milieu HClO_4 . On note également un glissement du maximum de l'émission vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque l'acidité devient très forte. Par contre, la diminution suivie d'une augmentation de la fluorescence lors du passage de la forme mono à la forme diacide est beaucoup plus surprenante. Il est logique de penser comme on l'a fait pour l'orthophénanthroline (123) que la forme diacide est

intrinsèquement fluorescente et que c'est par interaction avec le milieu qu'il se produit une inhibition. Il est facile de voir sur la courbe reliant l'intensité de fluorescence à la teneur en acide perchlorique que cette inhibition décroît avec la teneur en méthanol du milieu. Or, le même phénomène a été observé pour l'orthophénanthroline en ce qui concerne l'eau. On peut donc invoquer la possibilité de liaisons hydrogène entre l'ion diacide et les solvants hydroxylés. De nombreuses études ont prouvé que ces liaisons ont un effet très variable sur la fluorescence (voir par exemple 112, 129, 135, 136, 137, 146)!

Il semble notamment que lorsque la liaison hydrogène met en jeu un atome fournissant un ou plusieurs électrons π à la molécule, il en résulte une inhibition marquée de la fluorescence (135,136). Inhibition qui peut résulter d'un transfert d'énergie des électrons π à la liaison hydrogène, donc s'accompagnant d'une dissipation d'énergie sous forme de vibrations au dépens des radiations. On a invoqué également une augmentation du couplage singulet-triplet par polarisation, augmentant la tendance à la phosphorescence au dépens de la fluorescence. Quel que soit le mécanisme mis en jeu, c'est vraisemblablement à ce type de liaison qu'il faut rapporter le comportement des phénanthrolines en milieu acide hyperconcentré.

3 è n e P A R T I E

ACIDITE DE LA BATHOPHENANTHROLINE

I N T R O D U C T I O N

Il est fréquent que des équilibres chimiques -réactions de complexation par exemple - se trouvent déplacés par une variation de l'acidité du milieu ; la connaissance du pouvoir prototropique des coordénats est donc nécessaire pour définir les conditions optimales de pH lors des réactions de complexation. D'autre part, la relation de HAMMETT suppose qu'il existe une relation entre la force basique et la stabilité des complexes d'un même corps. Pour ces raisons, on comprend l'intérêt de déterminer le pK_a des deux fonctions acides (au sens de BRONSTED) créées par la présence de deux atomes d'azote dans la molécule de bathophénanthroline.

Plusieurs valeurs ont été publiées pour la première acidité (tableau I) :

pK_a	Réf.	Milieu	Méthode	Température	Force ion.
4,84	175	eau-dioxanne extrapolée à 0%	potentioné- trie	25°	0,003
4,80	149	eau-éthanol 90-10	spectropho- tonétrie	18°	0,1
4,30	97	eau-dioxanne 50-50	-	-	-

TABLEAU I

De même que la plupart des hétérocycles azotés, la bathophénanthroline se comporte donc comme une base faible. Nous rapprocherons ces résultats des valeurs proposées pour l'orthophénanthroline dont la plupart sont comprises entre 4,85 et 5,02 (1, 27, 52, 94, 97, 117, 124, 151, 171, 175), donc un peu plus élevées que celles concernant la bathophénanthroline (voir quelques exemples dans le tableau II).

Références	175	97	27	171	151	211	94	117	157
pK_a	4,86	4,97	4,93	5,02	4,86	4,92	4,96	4,91	4,85

TABLEAU II

Citons également pour l'orthophénanthroline deux valeurs obtenues dans des milieux mixtes : 4,53 dans un mélange eau-dioxanne à 50 % (97), 4,27 en milieu eau-éthanol à 50 %. (1)

Il n'existe pas de données dans la littérature concernant la 2ème acidité de la bathophénanthroline. Nous ne pouvons citer comme exemple que les valeurs de pK_a obtenus pour l'orthophénanthroline en employant la méthode de HAMMETT.

Références	157	130	31
pK_a	- 1,4	- 1,6	- 1,6 et - 1,7

Peu de résultats ont donc été publiés sur l'acidité de la bathophénanthroline. D'autre part, ceux obtenus l'ont été dans des solvants mixtes, ce qui représente des inconvénients théoriques que nous discuterons ultérieurement.

C'est pourquoi, nous avons décidé de reprendre cette étude, mais avant de présenter nos résultats, nous allons exposer les raisons qui nous ont guidé dans le choix des méthodes utilisées pour ce travail.

CHAPITRE I

METHODES D'ETUDES

La détermination des pK_a de la bathophenanthroline a présenté un certain nombre de difficultés du fait de l'insolubilité de ce corps dans l'eau. L'obligation de travailler en milieu non aqueux pose en effet des problèmes théoriques non négligeables et nous allons, dans un premier temps, exposer les méthodes que nous avons retenues pour tenter de les justifier. Les deux fonctions acide étant toutefois de force très inégales, il nous a fallu utiliser des techniques très différentes : nous allons donc passer en revue successivement, pour chacune d'elles, les critères du choix des solvants et des méthodes employées.

A - SOLVANTS EMPLOYES POUR LA PREMIERE ACIDITE

C'est une acidité faible, qu'on pourrait normalement étudier dans l'eau si le problème de la solubilité ne se posait pas. Pour tourner cette difficulté, différentes méthodes ont été proposées.

Une des plus anciennes est celle des milieux mixtes. Elle consiste à déterminer le pK_a du corps dans des solutions renfermant des proportions variables d'eau et d'un solvant miscible. En traçant la courbe de variation du pK_a en fonction de la teneur en eau, on extrapole le résultat pour un milieu ne renfermant pas de solvant organique. C'est une méthode très classique qui a développé considérablement l'emploi de solvants miscibles à l'eau : acétonitrile (67), acide acétique (43) dioxanne (139), tétrahydrofurane (30) etc... C'est celle qu'ont employé SCHILT et SMITH (175) pour la bathophénanthroline. Mais de nombreuses expériences ont prouvé que la variation était rarement linéaire sur une grande partie de la courbe. Nous pouvons en citer

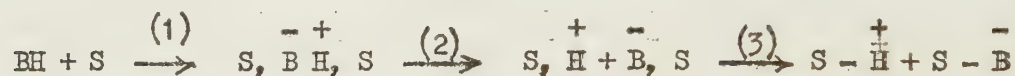
comme

exemple la variation du pK_a d'amines aromatiques dans des mélanges eau-méthanol (74) que nous utiliserons dans la discussion des résultats du chapitre II. Cette non linéarité rend sujet à caution le principe même de l'extrapolation : les résultats obtenus ne sont que des valeurs approchées. Il nous a donc semblé préférable de travailler dans un solvant pur.

Toutefois, le choix d'un tel solvant nécessite de tenir compte des lois classiques en ce domaine.

Nous rappellerons donc que la dissolution d'un acide comprend schématiquement trois étapes (en réalité forttement interdépendantes) :

de
solvatation la molécule (1) $\rightarrow$ dissociation (2) $\rightarrow$ solvatation des
particules (3)



La seconde de ces étapes est forttement influencée par la constante diélectrique du milieu. En effet, d'après la loi de BORN basée sur les lois de l'électrostatique, l'attraction entre les ions est proportionnelle au carré des charges portées par ceux-ci et inversement proportionnelle à la constante diélectrique du milieu (116). Il en résulte que les acides (au sens de BRONSTED) qui ne portent pas de charges électriques (HCl , HCH_3COO) ou qui portent une charge négative (HSO_4^-) voient leur possibilité de dissociation et par suite leur pK_a diminuer forttement avec la constante diélectrique, amenant ainsi à la création de paires d'ions. En outre, lorsque cette constante devient trop faible, d'autres phénomènes se surajoutent, notamment la possibilité de réactions entre molécules ou la création de liaisons supplémentaires résultant de forces de VAN DER WALLS ou de liaisons hydrogène qui amènent à la formation d'agrégats polymoléculaires perturbant les mesures. Pour éviter ces inconvénients, il est donc préférable de déterminer des constantes dans des milieux dont le pouvoir séparateur soit aussi élevé que possible.

Toutefois, cette étape ne peut devenir effective que si la suivante se déroule parallèlement. En effet, le proton ne peut exister à l'état libre en solution et, pour que la dissociation se produise, il faut que le milieu puisse le fixer. Or, s'il existe des solvants capables de réagir avec le proton (solvants prototropiques) d'autres ne possèdent pas cette propriété (solvants aprotiques). Parmi les premiers, on rencontre même des solvants pouvant participer à plusieurs couples acide-base : l'eau est un exemple de ces solvants amphiprotiques ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$). Donc, dans les solvants prototropiques la série des réactions est complète et aboutit normalement au proton solvaté ; on peut alors appliquer la notion de pH dans ces milieux (40). Notons toutefois que le prototropisme d'un solvant s'accompagne d'une propriété corollaire : la limitation de l'échelle d'acidité accessible : il ne peut en effet exister d'acide plus fort ou de base plus faible que celle du solvant ; ces acides ou ces bases se trouvent alors nivelés (par exemple la dissolution du HCl ou HClO_4 dans l'eau se traduit dans les deux cas par l'apparition du même acide H_3O^+).

Dans les solvants aprotiques, la dissociation n'intervient que lors de l'addition d'une base (116 (p. 401), 196 (p. 293)). On peut toutefois déterminer une activité protonique du milieu en utilisant deux électrodes à hydrogène, l'une plongeant dans une solution de pH connu, l'autre dans la solution à étudier, et en reliant la différence de potentiel existant entre elles au pH théorique que devrait posséder une solution aqueuse pour donner naissance à la même force électromotrice. Toutefois, l'activité protonique ainsi définie peut être un reflet infidèle de la capacité d'une solution à fournir des protons ; celle-ci peut varier selon la présence ou l'absence d'une base capable de l'accepter.

Il faut tenir compte d'un troisième critère qui réside dans l'action éventuelle du solvant sur le soluté. On doit exclure bien entendu toute possibilité de réaction chimique entre ces corps. Mais, il est impossible d'éviter l'action du solvant sur l'activité du soluté. C'est en effet par rapport aux activités des particules présentes qu'est exprimée la

constante de dissociation et il n'est pas sur qu'en milieu non aqueux, les coefficients d'activité tendent vers 1 à dilution infinie si on prend comme référence une solution aqueuse diluée. Ceci notamment à cause du pouvoir solvatant qui peut être extrêmement différent vis-à-vis des différentes espèces présentes en solution.

Dans le cas des ions, selon la théorie de DEBYE et HUCKEL, le solvant va intervenir en outre indirectement par sa constante diélectrique en modifiant leur coefficient d'activité en fonction de la force ionique. Si on prend par exemple la formule simplifiée de calcul de ce coefficient (valable pour une concentration inférieure à 0,02 M)

$$\log \gamma = - Bz^2 \sqrt{\mu}$$

(avec z = charge électrique de l'ion, μ = force ionique)!

B est un coefficient qui dépend de la constante diélectrique ($B = \frac{k}{\epsilon^2}$) si bien que le calcul de B pour l'eau et le méthanol donne par exemple les valeurs respectives de 0,504 et 2,0!

Il en résulte que la constante de dissociation obtenue dans un milieu peut n'avoir aucun rapport avec celle d'un autre milieu. Toutefois, pour des corps de structure suffisamment voisine pour que les interactions solvant-soluté soient sensiblement équivalentes et pour que leur ionisation varie de la même manière, on peut espérer obtenir une différence de pK_a sensiblement constante quel que soit le milieu. Il est donc souvent préférable dans un solvant non aqueux de comparer le comportement du corps à étudier à celui d'un dérivé proche dont les propriétés sont déjà connues.

En fonction de ces données, nous avons choisi de travailler dans le méthanol. En effet, ses propriétés vis-à-vis des acides sont favorables : sa constante

diélectrique est suffisamment élevée ($\epsilon = 33$) pour que la dissociation des paires d'ions soit totale. D'autre part, le méthanol participe à 2 couples acide-base ($\text{HCH}_2\text{OH}^+/\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}^-$) ce qui lui confère un caractère amphiprotique. Nous pourrions donc y employer la notion de pH. Toutefois, le domaine d'acidité accessible est à peine plus étendu que celui de l'eau (son produit de dissociation a pour valeur $k = 10^{-16,7}$) et se trouve sensiblement dans la même zone ; mais ceci ne constitue pas, nous l'avons vu, une gêne en ce qui concerne la première acidité de la bathophénanthroline. Le méthanol possède en outre un avantage important : son absorption dans l'ultra-violet est négligeable ce qui permet de travailler dans cette zone du spectre, où la bathophénanthroline possède un coefficient d'extinction élevé. Il possède également un pouvoir solvatant assez proche de celui de l'eau, notamment par la possibilité de liaisons hydrogène et à cause de sa chaîne carbonée relativement réduite. Dans notre cas, c'est un assez bon solvant de la bathophénanthroline, de ses sels et des sels minéraux nécessaires à la confection de solutions tampon. A cause de ces possibilités, de nombreux articles ont été consacrés à l'étude des conditions d'emploi de ce solvant, notamment aux indicateurs de pH (114), à des mélanges tampons (69, 126, 127) ou des pK_a d'acides (113).

Pour confirmer les résultats obtenus dans le méthanol, nous avons également utilisé deux solvants classiques en acidimétrie en milieu non aqueux : acétone et nitrobenzène. Il s'agit de deux solvants aprotiques où nous avons donc comparé le comportement de la bathophénanthroline à celui de l'orthophénanthroline prise comme référence. Notons que la constante diélectrique du nitrobenzène ($\epsilon = 35$) est plus élevée que celle de l'acétone ($\epsilon = 21$) et qu'il est possible d'y obtenir des résultats parfaitement reproductibles (75) ce qui est parfois difficile avec l'acétone (68, 141).

B - METHODES EMPLOYEES POUR LA PREMIERE ACIDITE

Toutes les méthodes employées sont basées sur la détermination des

proportions du corps existant sous forme basique ou acide. La connaissance d'une donnée supplémentaire (pH ou pK_a) permet ensuite de résoudre l'équation classique :

$$pH = pK_a + \log \frac{(base)}{(acide)}$$

les quantités entre parenthèses étant en toute rigueur égales aux activités.

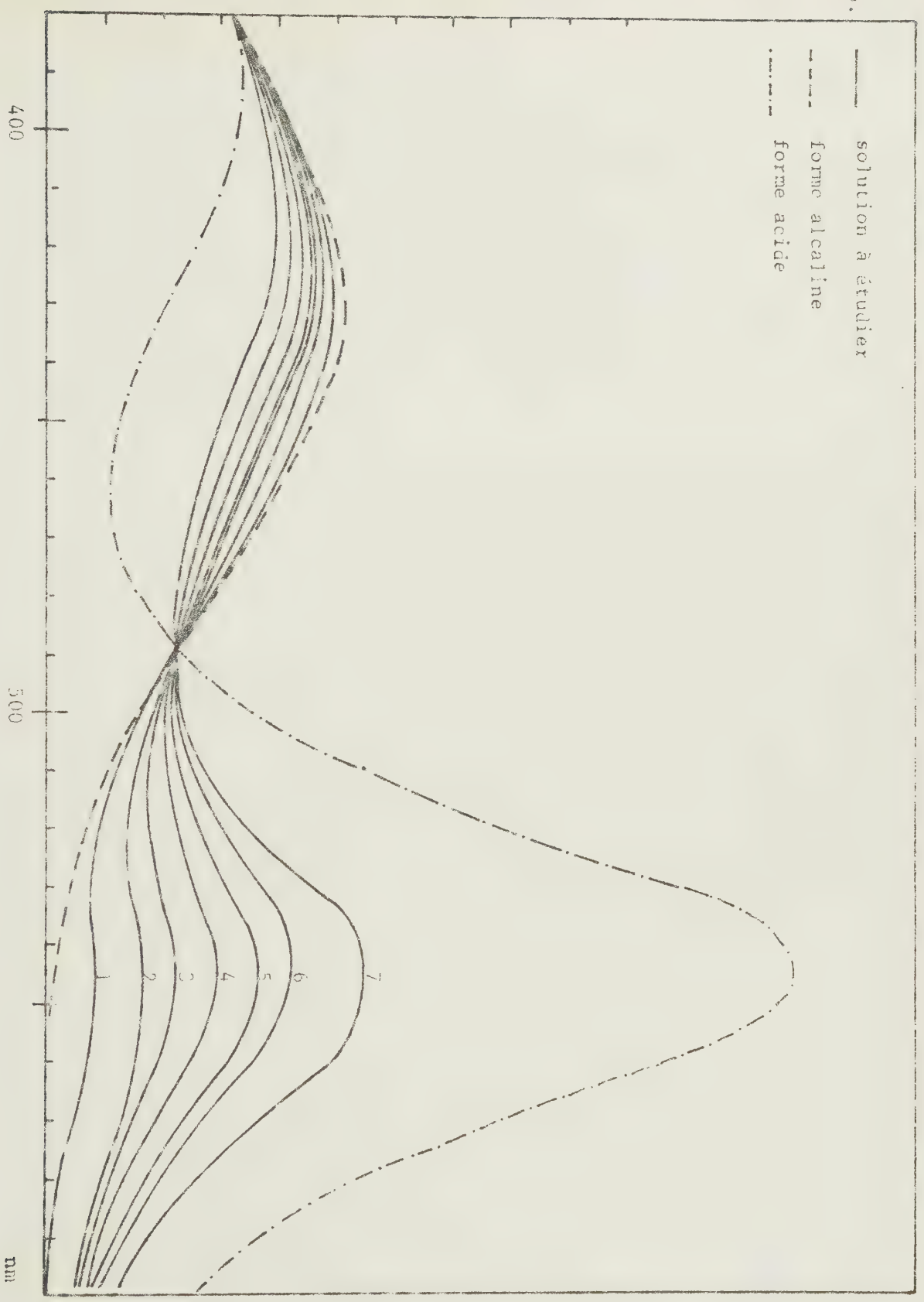
I - Spectrophotométrie

C'est la méthode de choix pour les solvants de moyenne ou de basse constante diélectrique car les paires d'ions (BH^+X^-) correspondant à la forme acide (BH^+) ont le même spectre que celle-ci et par suite leur existence ne perturbe pas les mesures. Elle présente toutefois l'inconvénient d'être longue. Nous l'avons utilisée dans le méthanol pour obtenir des mesures aussi rigoureuses que possible. Nous avons pour cela à l'aide des données de la littérature, préparé des solutions tampon en nombre suffisamment élevé pour couvrir la zone de pH où nous voulions travailler. Ces solutions étaient relativement diluées ne dépassant jamais 10^{-3} M pour obtenir une force ionique suffisamment faible. Nous avons alors ajouté de la bathophénanthroline pour obtenir une solution de concentration variable selon la région du spectre employée.

Une partie aliquote de la solution nous a servi à étudier le comportement de la bathophénanthroline en fonction du pH. Une autre partie nous a permis de déterminer le pH des solutions.

a) Détermination du pH

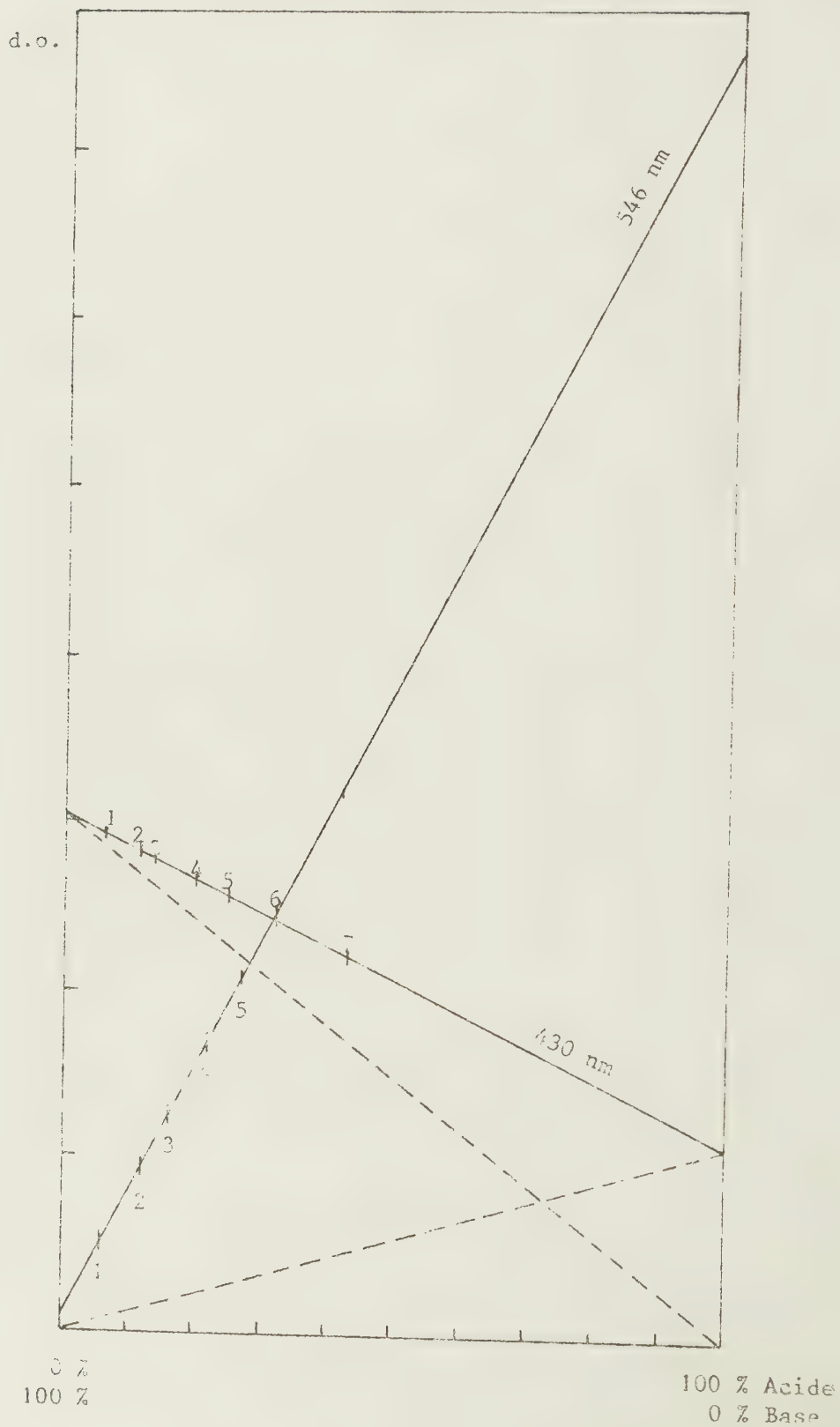
Nous prendrons comme exemple la détermination du pH à l'aide du bleu de thymol ($pK = 4,7$) que nous avons effectuée pour 7 solutions lors d'une expérience. Nous avons pour cela ajouté à un volume défini de chacune des solutions à étudier une quantité



BIEN ET TENDRE = FLORE DE PH

BLEU DE THYMOL

Détermination graphique du pH



uniforme d'indicateur coloré permettant d'obtenir une densité optique favorable, puis tracé le spectre entre 350 et 600 nm. Nous avons opéré de même pour l'indicateur en milieu franchement acide et franchement alcalin. Nous avons ensuite déterminé les maximum d'absorption de la forme acide (546 nm) et alcaline (430 nm) puis mesuré la densité optique à ces deux longueurs d'onde pour chacune des 9 solutions obtenues. Nous avons également vérifié que la densité optique à 486 nm (point isobestique) est bien la même pour toutes les solutions, ce qui permet de contrôler la quantité d'indicateur présente.

Nous avons alors utilisé une construction graphique classique en portant en abscisse le pourcentage de forme acide ou alcaline (la somme étant bien entendu égale à 100 %) et en ordonnée (pour chacune des deux longueurs d'onde correspondant aux maximums d'absorption) la densité optique mesurée pour les formes acide et alcaline. Puis nous avons relié ces deux points par une droite. A condition d'utiliser une concentration constante de ce colorant, la loi d'additivité des densités optiques nous permet de déterminer directement le pourcentage de chacune des formes présentes à partir de la valeur obtenue pour chaque solution. Le fait de travailler à deux longueurs d'onde permet de contrôler les résultats. Toutefois, les mesures effectuées à 546 nm étant plus précises qu'à 430 nm, nous avons de préférence utilisé ces valeurs ; connaissant le pK_a de l'indicateur, il est simple ensuite de calculer le pH .

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

	D ₅₄₆	D ₄₃₀	acide % (546)	acide % (430)	base %	B/A	log B/A	pH
acide	0,77	0,13	100	100	0			
base	0,01	0,31	0	0	100			
1	0,05	0,29	6	6	94	15,7	1,19	5,89
2	0,10	0,27	12	12	88	7,5	0,87	5,57
3	0,13	0,26	16	14	84	5,25	0,72	5,42
4	0,17	0,25	21,5	20	78,5	3,65	0,56	5,26
5	0,22	0,245	27	25	73	2,7	0,43	5,13
6	0,25	0,24	32	32	68	2,1	0,33	5,03
7	0,33	0,22	42	43	58	1,4	0,14	4,84

b) Etude de la bathophénanthroline

Pour la bathophénanthroline comme pour l'orthophénanthroline, nous avons opéré de manière similaire mais dans l'ultraviolet où le spectre varie avec l'acidité. Il existe toutefois une différence dans la mesure où les différents pics, étant plus rapprochés, se chevauchent ce qui rend plus délicates les mesures.

Là aussi, nous avons opéré graphiquement. Pour cela, nous avons tracé la courbe densité optique = f (pH) pour un certain nombre de longueurs d'ondes caractéristiques. Cette courbe présente en général 2 paliers terminaux (correspondant respectivement aux formes acide et base) séparés par une région de densité optique

croissante due à la superposition des deux formes. Celles-ci existent en quantités égales au point de demi variation et, par conséquent, le pH qui lui correspond est égal au pK_a .

II - Potentionétrie

L'emploi de la potentionétrie n'est pas sans soulever de nombreux problèmes pour la détermination des constantes en milieu non aqueux. En effet, beaucoup plus que pour la spectrophotométrie, les mesures effectuées sont influencées par le milieu.

Il existe tout d'abord le problème du matériel à utiliser en fonction du solvant, et en premier lieu celui de l'électrode de mesure. Dans l'eau, la variété des modèles employés est grande (électrode à hydrogène, à la quinhydrone, à l'antimoine, électrode de verre). Dans les autres solvants, le problème est plus complexe. L'électrode d'hydrogène déjà délicate à manipuler en milieu aqueux, l'est souvent encore plus dans les autres milieux ce qui anihile l'avantage essentiel de la potentionétrie qui est la rapidité d'obtention des courbes. On peut éventuellement utiliser dans quelques milieux une électrode au chloranile, basée sur le même principe que celle de la quinhydrone (43, 76, 77). Toutefois, l'électrode la plus utilisée reste l'électrode de verre pour sa simplicité d'emploi. Il faut cependant être prudent dans l'interprétation des réponses obtenues car sa sensibilité peut être très variable. Si dans certains solvants, elle s'est révélée excellente, dans d'autres par exemple, on l'utilise comme électrode de référence ! (66, 147). Ses propriétés étant basées sur la nature du verre employé, il importe toujours de la régénérer par trempage prolongé dans l'eau après chaque emploi, surtout lorsqu'on travaille avec des solvants déshydratants.

Pour électrode de référence, on peut utiliser une électrode de potentiel invariable comme un barreau de platine plongeant dans le réactif titrant. C'est une méthode très employée dans la pratique des titrages mais qui présente l'inconvénient de donner naissance à des potentiels peu reproductibles : en effet, la présence d'une impureté réductrice ou oxydante

suffit alors à en modifier la valeur. Il est donc préférable d'utiliser une électrode de référence classique, par exemple une électrode au calomel : $(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl})$.

Le chlorure de potassium peut être employé en solution aqueuse. Dans ce cas, le potentiel de l'électrode est parfaitement connu. Mais, il existe différents inconvénients comme par exemple la diffusion de l'eau de l'électrode de référence vers le milieu organique et dans le sens inverse du solvant vers la phase aqueuse. Cette cause d'erreur peut être réduite en diminuant au maximum la surface et le temps de contact. La mesure peut également se trouver perturbée par l'existence d'un potentiel de jonction dû à la diffusion des ions à travers la membrane séparant les deux solvants. Or, ce potentiel peut être élevé (par exemple entre l'eau et l'éthanol saturés en KCl, sa valeur est d'environ 140 mV (68) mais surtout n'est pas toujours reproductible, ce qui peut fausser les mesures. Il est donc préférable, lorsque c'est possible, de réaliser l'électrode de référence avec le solvant utilisé dans la cuve de mesure ou un solvant proche. Il faut alors prendre une origine arbitraire de potentiels car celui de l'électrode de référence est inconnu bien que constant. Cette manière de procéder permet d'ailleurs d'élargir le domaine d'acidité accessible : dans l'acétone, l'emploi d'une électrode au calomel avec une solution saturée de KCl dans le méthanol permet de gagner 200 mV vers les milieux hyperacides (68)!

Un des problèmes majeurs de ces mesures réside dans la conductibilité du milieu qui est liée au pouvoir ionisant du solvant. En effet, dans les solvants peu conducteurs, les mesures peuvent être extrêmement instables. On peut y remédier en partie par l'emploi d'électrolytes indifférents (sels de lithium notamment qui sont très solubles et ne perturbent pas la mesure du pH). Toutefois, dans les solvants de trop faible constante diélectrique, où les électrolytes ne sont plus solubles, il devient nécessaire d'isoler complètement le matériel pour éviter l'influence des phénomènes électriques extérieurs.

L'exemple de l'électrolyte indifférent (que nous venons d'évoquer pour un problème d'origine électrique) n'est d'ailleurs qu'un cas particulier d'un phénomène beaucoup plus général qui a trait à la variation du comportement des corps dans des solvants de propriétés différentes, susceptibles de perturber les mesures effectuées. C'est ainsi que les paires d'ions ($BH^+ - X^-$) ne présentent pas la même réaction à l'électrode que l'acide dont elles dérivent ; par conséquent, leur présence fausse les mesures. De même l'insolubilité d'une des deux formes (base ou acide) fausse forcément la détermination du rapport de leurs activités et par suite le potentiel mesuré n'est plus utilisable pour le calcul de la constante de dissociation.

Le dernier problème soulevé est celui de l'étalonnage. La variation des coefficients d'activité des corps en solution et le changement de comportement de l'électrode, lorsqu'on passe d'un solvant à l'autre, rend à priori impossible la détermination d'une valeur absolue de pH avec un étalonnage effectué dans un solvant autre que celui employé pour la mesure. Pourtant, il est fréquent de voir étalonner l'électrode en milieu aqueux car c'est dans l'eau que la préparation de solutions de pH connu est la plus simple et la plus courante. Toutefois, un tel procédé ne peut servir qu'à définir une origine arbitraire pour une échelle de mesure d'acidité. D'autre part, HALL (75) prétend que pour obtenir des valeurs de $E_{1/2}$ (potentiel lu pour la demi neutralisation) avec une précision de ± 1 mV donc parfaitement reproductibles, il est nécessaire de standardiser les électrodes par rapport à une solution tampon organique.

Devant le nombre de difficultés inhérentes à la méthode potentiométrique, il semble difficile de l'employer pour comparer l'acidité de différents corps. Pourtant HALL (75) qui a réalisé l'expérience pour 60 amines dans 10 solvants différents, a prouvé que dans des conditions bien précises, les résultats obtenus étaient très satisfaisants. Ces

conditions portent sur le choix du solvant (nitrométhane, nitrobenzène, acétonitrile...), l'étalonnage, l'emploi des électrodes, le choix de l'acide titrant, etc... A condition de les respecter, on trouve une relation parfaitement linéaire entre le pK_a déterminé dans l'eau et le $E\ 1/2$ obtenu en milieu organique pour différentes amines. Il faut toutefois faire plusieurs remarques : Tout d'abord, la linéarité n'est rigoureuse que pour des amines de structure très voisine (méta et para anilines par exemple). Pour les autres, cette linéarité reste bonne quoique la dispersion soit légèrement supérieure. Toutefois, les corps possédant un atome d'azote ou d'oxygène près de la fonction amine (éthanolamine, pipérazines, etc...) se retrouvent alignés sur une droite sensiblement parallèle à la précédente mais légèrement décalée. Ces résultats confirment ceux de FRITZ (67) obtenus par potentiométrie dans l'acétonitrile et rappellent ceux de WOOTEN (210) VERHOEK (203) et KILPATRICK (107) obtenus pour des acides carboxyliques dans l'alcool butylique, le formamide et l'acétonitrile. La deuxième remarque touche à la pente de ces droites. Si le rapport des coefficients d'activité de l'amine et de l'ion ammonium en dérivant était égal à l'unité, cette pente devrait être de 59 mV par unité de pK_a . Or, il n'en est rien. Les valeurs sont respectivement de 77,78 et 80 mV pour les monoamines étudiées dans l'acétonitrile, le nitrobenzène et le nitrométhane. On peut donc relier $E\ 1/2$ et pK_a par une relation du type

$$E\ 1/2_{mV} = \alpha - 59 (1 + \beta) pK_a$$

où β est un coefficient reliant γ et γ_{BH^+} et qui tient compte notamment des interactions solvant-soluté. Notons toutefois que dans ce coefficient, l'électrode de verre peut aussi jouer un rôle car il n'est pas prouvé que sa réponse à une variation d'une unité de pH soit rigoureusement égale à 59 mV.

Au total, la méthode potentiométrique présente l'avantage d'être rapide à mettre en oeuvre lorsqu'on veut obtenir des résultats approchés. L'obtention de résultats rigoureux amène à une complication considérable des mesures. C'est pourquoi nous n'avons finalement employé cette

méthode que pour confirmer des résultats déjà obtenus par spectrophotométrie.

C - Acidité la plus forte : solvants non limitants

Si on se réfère à la deuxième acidité de l'orthophénanthroline ($pK_a = -1,7$) on peut penser logiquement que celle de la bathophénanthroline est également très forte. Pour la mettre en évidence, il est donc nécessaire d'opérer dans un milieu d'activité protonique importante, et pour cela, deux points se révèlent fondamentaux. Tout d'abord, le pouvoir nivelant du solvant qui doit être négligeable vers les milieux hyperacides ; d'autre part, la force de l'acide employé comme donneur de proton, qui doit être aussi élevée que possible, en tout cas supérieure à celle de la bathophénanthroline.

Afin de diminuer le pouvoir nivelant, il faut employer des solvants dont le caractère basique soit très faible ou nul : c'est en effet, la capacité du milieu de fixer le proton libéré qui limite le domaine d'acidité accessible. Deux catégories de solvants possèdent cette propriété : les solvants aprotiques et certains solvants amphiprotiques acides. Les premiers, par définition, ne réagissent pas avec l'acide mis en solution qui conserve ainsi sa force intrinsèque. Leur nombre est assez élevé et on y rencontre des corps de structure très différente : cétones (acétone, méthylisobutylcétone... (29) ; carbures aromatiques (benzène, toluène... (122) ; dérivés chlorés ou nitrés (chloroforme (45), nitrobenzène, nitronéthane (199), chlorobenzène (50) ... solvants oxygénés ou azotés (éther (81), dioxanne (65), acétonitrile...!). En toute rigueur cependant, il existe souvent pour les milieux hyperacides une légère réaction entre le solvant et l'acide, comme c'est le cas pour l'acétone ou l'acétonitrile. Cependant, l'avantage incontestable qu'ils présentent en ce domaine peut se trouver contrebalancé par des inconvénients non négligeables que nous avons évoqués précédemment. Leur caractère aprotique amène à la non dissociation des acides en solution d'où impossibilité d'appliquer une

échelle de pH si bien qu'il est nécessaire d'opérer par comparaison avec un corps de référence (qui peut être ici l'orthophénanthroline). D'autre part, l'origine hétérogène de ces solvants fait que leur constante diélectrique est très variable : pour quelques uns elle est élevée (acétonitrile, nitronéthane, nitrobenzène) mais le plus souvent elle est basse avec tous les inconvénients que cela comporte. Enfin, leur pouvoir solvatant varie fortoment, notamment vis-à-vis des acides forts, si bien qu'il est souvent difficile d'y atteindre à une activité protonique élevée malgré l'absence de limitation. Finalement devant la difficulté de prévoir les propriétés des solvants à l'égard des corps étudiés, nous avons décidé d'en employer un nombre élevé pour essayer d'en trouver un ou plusieurs susceptibles de résoudre notre problème.

Le nombre des solvants prototropiques acides est beaucoup plus faible. On utilise surtout les acides carboxyliques de faible poids moléculaire (acide formique, acétique, propionique) mais aussi l'acide sulfurique ou l'acide trifluoracétique. L'acide sulfurique étant susceptible de réagir avec la bathophénanthroline, nous nous sommes limité à l'emploi des acides organiques. Malgré la similitude de structure, ils présentent comme solvants un comportement très variable. C'est ainsi que l'acide formique possède une constante diélectrique beaucoup plus élevée que l'acide acétique ou l'acide propionique (58 contre 6 et 3 respectivement) ce qui lui confère un intérêt particulier pour la détermination de constantes. Toutefois, son produit ionique assez faible ($k = 10^{-6}$) limite le domaine d'acidité accessible alors que dans l'acide acétique ($k = 10^{-14,4}$) la seule limitation possible résulte de la force des acides employés. Ce sont, d'autre part, de bons solvants et les mesures de potentiel y sont stables.

Nous avons essentiellement mis en oeuvre l'ensemble de ces solvants pour des titrages potentiométriques. Nous ne reviendrons pas sur les avantages et les inconvénients de cette méthode ; ce sont les mêmes que ceux évoqués pour l'acidité la plus faible. Nous avons cependant

utilisé cette technique pour tester rapidement leur capacité de fournir une valeur approchée du pK_a de la bathophénanthroline. Notons toutefois un inconvénient majeur : la nécessité d'un volume minimum de solvant pour pouvoir plonger les électrodes anène à une dilution considérable de l'acide titrant qui empêche d'accéder à une activité protonique élevée.

Le second point à respecter pour obtenir une activité protonique aussi importante que possible est d'employer un acide fort. On peut utiliser par exemple, l'acide perfluorobutyrique, l'acide méthanesulfonique, l'acide paratoluène sulfonique. Toutefois, le plus fort et à ce titre d'usage courant est l'acide perchlorique. Il présente l'inconvénient de posséder deux molécules d'eau liées. C'est pourquoi, lorsque nous l'avons utilisé comme réactif titrant en potentiométrie, nous avons préparé la solution en ajoutant une quantité calculée d'anhydride acétique pour fixer l'eau. Toutefois, il ne semble pas que cette eau liée puisse constituer une gêne en apportant éventuellement une limitation du domaine d'acidité.

D - Fonction de HAUETT

L'emploi de solvants prototropiques à domaine d'acidité peu étendu semble a priori difficile. En effet, l'acidité du milieu ne va croître que faiblement lors de l'addition d'un acide fort. Prenons par exemple le méthanol. L'addition d'acide perchlorique amène à la formation de l'acide plus faible $H CH_3OH^+$ selon la réaction



Or, c'est le rapport des deux formes $\frac{CH_3OH}{HCH_3OH^+}$ qui va régler le chan-

gement de pH du milieu. La forme base étant en gros excès puisque représentée par le solvant, il faut un apport élevé d'acide pour obtenir une

faible variation de l'acidité. Ceci introduit une restriction supplémentaire puisqu'en milieu ionique concentré, le coefficient d'activité des particules ionisées décroît rapidement. Au total, l'accession à des milieux d'activité protonique élevée rend pratiquement impossible dans ces conditions, toute détermination théorique de cette activité.

C'est HAMMETT qui, le premier, a tenté d'apporter une solution à ce problème avec sa fonction d'acidité (78,79). Soient deux indicateurs colorés de pH, B_1 et B_2 , dont les constantes sont respectivement :

$$K_1 = \frac{(B_1) (H^+)}{(B_1 H^+)} \quad K_2 = \frac{(B_2) (H^+)}{(B_2 H^+)}$$

En déterminant pour un même pH les activités des formes acides et basiques des deux colorants, on déduit facilement que :

$$\begin{aligned} pK_2 - pK_1 &= \log \frac{(B_1)}{(B_1 H^+)} - \log \frac{(B_2)}{(B_2 H^+)} \\ &= \log \frac{|B_1|}{|B_1 H^+|} - \log \frac{|B_2|}{|B_2 H^+|} + \\ &\quad \log \frac{\gamma_{B_2 H^+} \cdot \gamma_{B_1}}{\gamma_{B_1 H^+} \cdot \gamma_{B_2}} \quad (1) \end{aligned}$$

A partir d'un indicateur de pK_a déterminé en solution aqueuse diluée et à condition de disposer d'une série d'indicateurs de pK_a suffisamment voisins, on pourra de proche en proche déterminer les différences $pK_2 - pK_1$ dans les milieux de plus en plus concentrés en acide ou bien passer à des milieux non aqueux.

Inversement, à partir d'un pK_a ainsi déterminé, on peut écrire :

$$pK_n = -\log (H^+) - \log \frac{(B)}{(BH^+)}$$

$$= -\log \frac{(H^+) \cdot \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} - \log \frac{|B|}{|BH^+|}$$

HAMMETT appelle "fonction d'acidité" H_o la quantité

$$H_o = -\log \frac{(H^+) \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = pK_n - \log \frac{|BH^+|}{|B|}$$

Elle mesure donc la tendance du milieu à céder un proton : elle est proche du pH auquel elle s'identifie d'ailleurs en milieu aqueux dilué. Cette théorie féconde -puisque permettant de créer une échelle d'acidité dans des milieux jusque là non étudiés - a reçu rapidement de nombreuses applications (154). Mais, des objections se sont élevées à son égard notamment (en ce qui nous concerne) pour son emploi dans des solvants non aqueux comme l'éthanol et le méthanol (74,128). En effet, la validité de l'équation (1) suppose que le rapport :

$$\frac{\gamma_{B_2H^+} \cdot \gamma_{B_1}}{\gamma_{B_1H^+} \cdot \gamma_{B_2}} \text{ soit égal à l'unité, donc que les}$$

indicateurs utilisés possèdent une structure très proche pour que les coefficients d'activité varient sensiblement en parallèle quelque soit le milieu. Ceci avait parfois été négligé dans certains travaux datant de l'origine de cette théorie. Aussi, de nouvelles échelles d'acidité ont été publiées plus récemment (154, 213).

Dans le cas de la bathophénanthroline, la base du couple acide-base de BRONSTED possède une charge positive ($BH^+ + H^+ \rightleftharpoons BH_2^{++}$). Il faudrait donc à priori employer comme échelle d'acidité la fonction H_+ de HAMMETT (l'indice de la fonction étant relié à la charge portée par la base du couple selon BRONSTED) ; or, cette fonction a été très

peu étudiée. BONNER et LOCKHART ont prouvé pour deux indicateurs que l'évolution de la fonction H_+ était parallèle à celle de la fonction H_0 dans l'acide sulfurique concentré (19). D'autre part, BRAND HORNING et THORNLEY (21) ont calculé (d'après la différence d'énergie potentielle d'attraction du proton par les bases B et BH^+) que la différence entre les fonctions H_0 et H_+ dans l'acide sulfurique pur était égale à :
 $H_+ = H_0 - 0,28$.

Pour des milieux plus dilués, dont la constante diélectrique se rapproche plus de celle de l'eau, la différence entre ces fonctions doit devenir très faible, en tout cas inférieure à la précision de la méthode. Nous emploierons donc la fonction H_0 comme échelle d'acidité comme l'a fait d'ailleurs BRYDE (31) pour déterminer la valeur du pK_a de l'orthophénanthroline.

CHAPITRE II

ACIDITE LA PLUS FAIBLE DE LA BATHOPHENANTHROLINE

Nous avons vu précédemment que la bathophénanthroline pouvait être considérée comme un acide faible. Pour déterminer le pK_a correspondant par spectrophotométrie, il nous fallait suivre avec précision la variation de l'absorption dans une zone s'étendant de pH 4 à 8. Nous avons entrepris cette étude dans une zone un peu plus large allant de pH 3,5 à 10, pour bien préciser les limites de cette variation et en déduire sans ambiguïté le pH de demi transformation correspondant au pK_a .

A - PARTIE EXPERIMENTALE

Les conditions opératoires étaient pratiquement les mêmes que pour la détermination des propriétés spectrales, notamment en ce qui touche l'appareillage, la pureté des produits et des solvants.

Nous insisterons plus particulièrement sur la préparation de solutions tamponnées et la détermination de leur pH. Pour fabriquer ces solutions, nous avons utilisé des mélanges d'acides carboxyliques et de leurs sels. Il nous fallait choisir des acides de pK_a suffisamment espacés pour couvrir toute la gamme voulue et d'autre part, n'absorbant pas (ou peu) dans l'ultra-violet. Nous avons finalement employé des mélanges d'acide trichloracétique et de son sel de sodium, et d'acide oxalique et de son sel d'ammonium, pour lesquels nous disposions des données suivantes :

! pK_a de l'acide trichloracétique = 4,9 (69)

! pK_a de l'ion ammonium = 10,7 (114)

D'autre part, le pH d'un mélange d'acide oxalique 0,01 M et d'oxalate d'ammonium 0,01 a été trouvé égal à 5,79 (126,127).

Enfin, une courbe de titration potentiométrique de l'acide oxalique nous a permis d'évaluer approximativement à 8 la valeur du pK_a de la deuxième acidité. Ce qui permet, au total de résoudre notre problème.

Les solutions ont été préparées à l'aide de produits purs pour analyse, à des concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} M. La force ionique n'a pas été ajustée.

Pour déterminer avec exactitude le pH de nos solutions, nous avons utilisé en solution sensiblement 10^{-3} M les indicateurs étudiés par KOLTHOFF et GUSS (114) dont nous donnons les caractéristiques dans le tableau suivant :

	pK_a	λ_{max} acide	point isobestique	λ_{max} alcalin
Bleu de thynol	4,7	545 (388)	486	428
Rouge neutre	8,2	532	482	416
Bleu de bromophénol	9,0	422	496	593

TABIEAU III

Pour procéder à l'étude de l'absorption à différents pH, nous avons opéré de la manière suivante, valable pour la batho comme pour l'orthophénanthroline : à partir d'une solution $10^{-3}M$, de concentration exactement connue, nous avons préparé deux solutions différentes : $2 \cdot 10^{-4}$ et $1,6 \cdot 10^{-5}M$. Pour connaître exactement la quantité de produit présente dans les dilutions, nous avons pesé les prises d'essai de la solution mère et complété au volume final avec les solutions tampons dans des fioles jaugées. Après 4 heures au bain-marie à 25° , nous avons enregistré les spectres : de 380 à 300 nm pour les solutions $10^{-4}M$ et de 380 à 200 nm pour les solutions $1,6 \cdot 10^{-5}M$.

Après chaque spectre nous avons prélevé 0,2 ml de solution $10^{-3}M$ d'indicateur coloré dans une fiole jaugée de 10 ml et complété au volume avec la solution à étudier pour en déterminer le pH. Nous avons pour cela mesuré l'absorption dans les régions correspondant aux maxima des formes acides et alcalines, ainsi qu'au point isobestique, ce dernier nous servant à vérifier la quantité de colorant introduite dans la solution. Nous avons, bien entendu tracé les spectres obtenus en milieu franchement acide et alcalin pour chacun des colorants envisagés, en opérant dans les mêmes conditions que pour les solutions à étudier.

A partir des chiffres obtenus, nous avons calculé le pH des solutions en employant la méthode décrite au chapitre I. Puis, pour différentes longueurs d'onde, nous avons tracé la courbe de densité optique en fonction du pH. Nous avons alors pris comme valeur de pK_a le pH du point correspondant à la demi variation.

B - RESULTATS

BATHOPHENANTHROLINE

Pour la bathophénanthroline, nous avons tracé ces courbes à 348 et 280 nm. Nous avons également établi celles donnant le déplacement du maximum à 280 nm ainsi que la diminution de l'absorption

bathophenanthroline :
Détermination du pK_a

$\epsilon_M 10^3$

3,90

1,95

348 nm

pH

10

$\epsilon_M 10^4$

1,95

1,45

251 nm

pH

10

λ nm

285

280

275

Déplacement du maximum

$\epsilon_M 10^4$

4,65

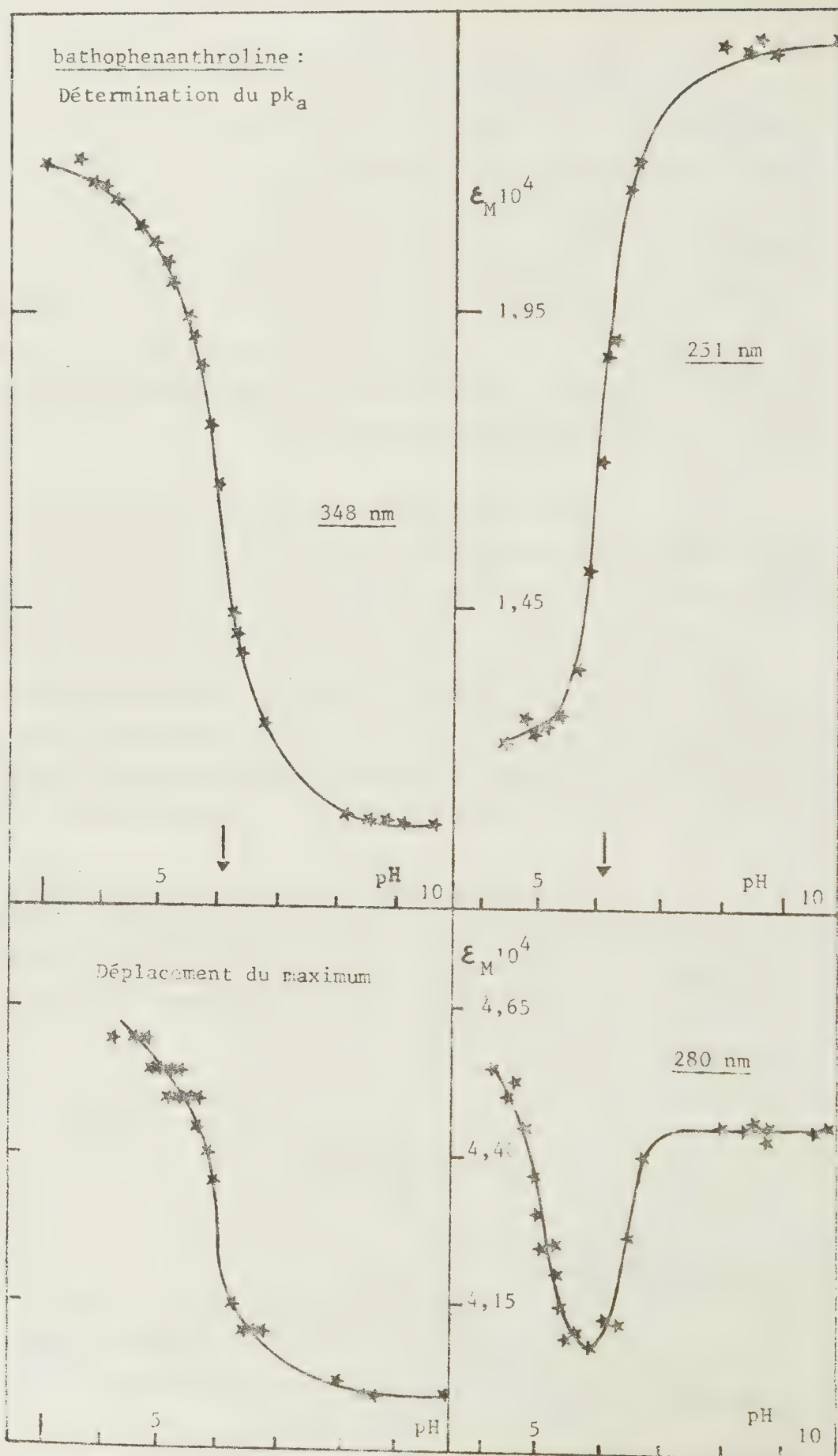
4,40

4,15

280 nm

pH

10



à 250 nm. Ce minimum évolue en effet d'après deux phénomènes qui varient parallèlement : déplacement du pic à 280 nm et diminution de l'absorption à 240 nm. Bien que non classique, cette méthode nous a donné des résultats moins dispersés que la mesure à 240 nm, difficile à effectuer avec précision.

L'absorption du pic à 280 nm ne se prête à aucune détermination : la densité optique passe par un minimum, ce qui traduit l'influence du chevauchement de 2 pics dont l'un diminue alors que l'autre augmente. Par contre, les autres courbes possèdent une variation normale. Nous en avons tiré les valeurs de pK_a suivantes :

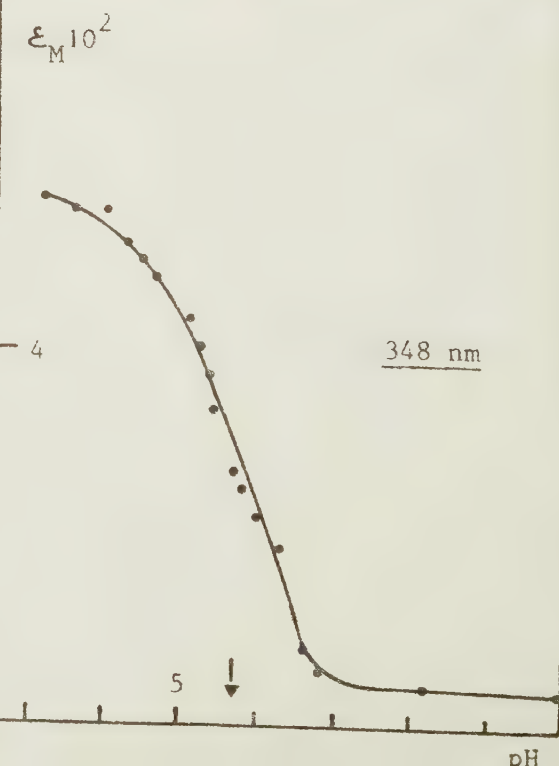
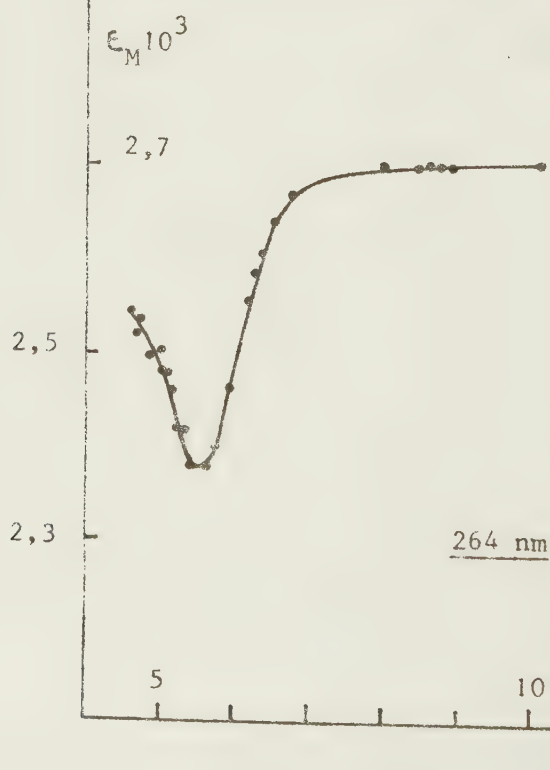
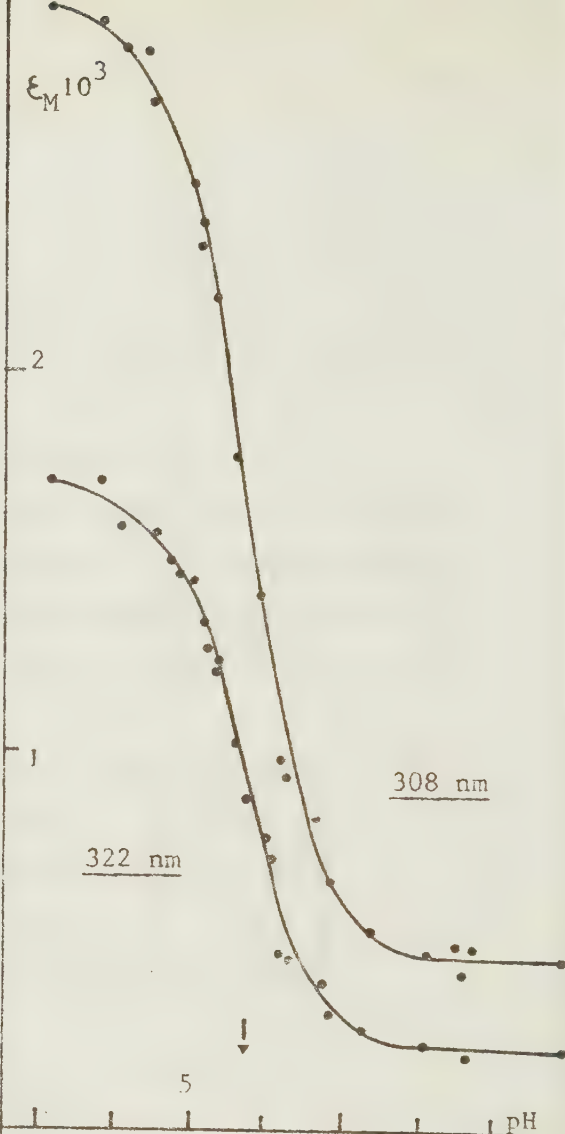
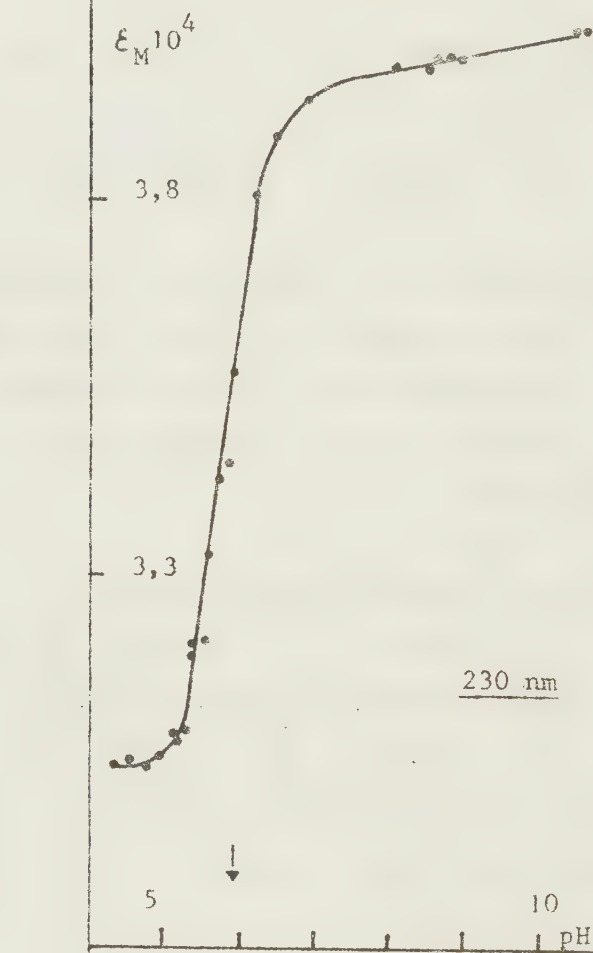
λ nm	251	348	$\Delta \lambda$ 280
pK_a	6,14	6,09	6,06

La valeur moyenne est la suivante :

$$pK_a = 6,10$$

orthophenanthroline:

Détermination du pK_a



ORTHO-PHENANTHROLINE

Nous avons effectué nos déterminations à 229 et 264 nm ainsi qu'à 308, 322 et 348 nm. On voit que l'absorption à 264 nm subit une évolution semblable à celle du pic à 280 nm pour la bathophénanthroline, ce qui empêche toute utilisation pour la détermination du pK_a . Par contre, le phénomène est normal aux autres longueurs d'onde.

Les valeurs de pK_a proposées sont les suivantes :

λ_{nm}	229	308	322	348
pK_a	5,84	5,79	5,76	5,72

La variation d'intensité étant faible à 348 nm, nous écarterons la valeur correspondante, vraisemblablement moins précise et garderons pour valeur moyenne :

$pK_a = 5,80$

C - VALEUR DES RESULTATS PROPOSES

Lors de la réalisation de nos expériences, nous avons évidemment rencontré de nombreuses difficultés que nous allons maintenant discuter pour justifier la valeur de nos résultats. Les premières provenaient des solutions tampons.

Nous avons évité d'utiliser la partie de spectre située en-dessous de 220 nm, car l'emploi de corps à groupements carboxyliques provoque une absorption non négligeable dans cette région, susceptible de diminuer la précision des mesures.

Nous avons dû également renoncer à employer des solutions assez concentrées en acide oxalique (10^{-2} M par exemple), pour obtenir des pH assez bas. Nous avons en effet fréquemment constaté dans ces conditions une baisse de densité optique pouvant aller jusqu'à la quasi disparition de l'absorption. Cette baisse de densité optique s'accompagnait par ailleurs de l'apparition d'un léger louche évoluant avec le temps. Comme on sait que la bathophénanthroline (sous forme de complexe ou d'ion bathophénanthrolinium) donne facilement des sels insolubles, il est vraisemblable qu'il se forme un oxalate de bathophénanthrolinium qui précipite en présence d'un excès d'acide oxalique. Nous avons donc rejeté son emploi dans ces conditions et avons utilisé l'acide trichloracétique dont le pK_a plus bas nous a permis de travailler à des concentrations plus faibles.

Le problème de l'hydratation du solvant est également important. C'est ainsi que GUTBEZAHN et GRUNDWALL (74) ont étudié la variation du pK_a de différentes anines dans des milieux mixtes eau-éthanol : ils ont montré qu'elle passe par un minimum pour 80 % d'éthanol et augmente ensuite brusquement, surtout entre 95 et 100 %. Le problème est vraisemblablement le même en ce qui concerne le méthanol. Celui-ci doit donc, pour être valable, présenter une hydratation constante, aussi faible que possible, et ce, malgré son caractère fortement hydrophile. Pour cela, nous avons employé du solvant pur, d'un seul lot et dès l'ouverture du flacon pour éviter l'hydratation du produit (teneur en eau : 0,2 %).

Un des problèmes posés concerne la signification thermodynamique des valeurs obtenues notamment par l'influence de la température et de la force ionique. Divers auteurs (151,157) ont prouvé que le pK_a de l'orthophénanthroline en milieu aqueux variait de moins de 0,01 unité par degré.

Si nous prenons en première approximation une valeur semblable pour la bathophénanthroline et l'orthophénanthroline dans le méthanol, nos conditions de travail ($25 \pm 0,5^\circ$) possèdent des limites suffisamment restreintes pour ne pas diminuer la précision de nos résultats. D'autre part, plusieurs articles ont montré que dans l'eau, la variation du pK_a en fonction de la racine carrée de la force ionique est linéaire (124, 151, 171)!. Cette variation est faible (de l'ordre de 0,03 unités en passant de $\mu = 0,01$ à $\mu = 0$ (151)). Même si l'on tient compte que, d'après la théorie de DEBYE et HUCKEL, le coefficient d'activité des ions est plus élevé dans le méthanol que dans l'eau, les forces ioniques de nos solutions ont été suffisamment faibles pour qu'on puisse considérer nos résultats comme très voisins de valeurs thermodynamiques. (La solution la plus concentrée correspond à une solution 10^{-3} M d'oxalate d'ammonium possède en effet une force ionique de $3 \cdot 10^{-3}$, donc faible).

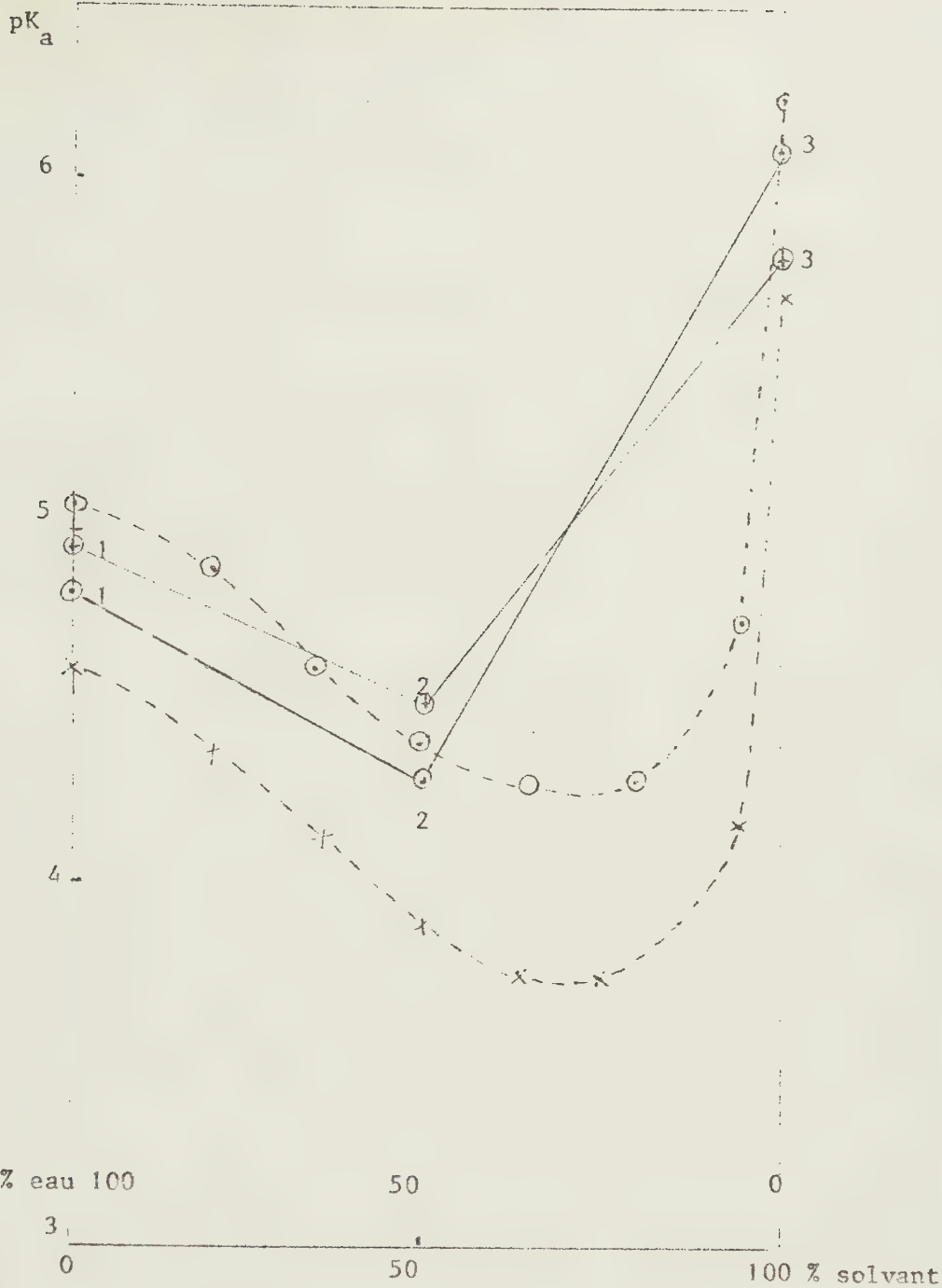
L'inconvénient le plus difficile à surmonter réside dans l'éloignement des pK_a des indicateurs colorés (4,7 pour le bleu de thymol, 8,2 pour le rouge neutre et 9,0 pour le bleu de bromophénol)!. Il en résulte une certaine imprécision pour la détermination des pH dans la région comprise entre 6,3 et 6,70.

Pour lever cette imprécision, nous avons opéré systématiquement plusieurs déterminations pour chaque point en essayant d'utiliser deux indicateurs différents et en écartant les mesures qui ne nous ont pas semblé présenter une précision suffisante (variation de densité optique trop faible pour être significative).

Compte-tenu de ces difficultés que nous avons essayé de surmonter aussi bien que possible, nous pouvons donner les valeurs de pK_a pour les conditions opératoires suivantes :

! méthanol ; force ionique $\neq 0,001$; température
 $= 25^\circ \pm 0,5^\circ$

orthophénanthroline : $pK_a = 5,80 \pm 0,10$
bathophénanthroline : $pK_a = 6,10 \pm 0,10$



⊕—⊕ orthophenanthroline 1 = eau (97)
 2 = eau-dioxane 50-50 (1)
 3 = méthanol (nos chiffres)

⊙—⊙ bathophenanthroline 1 = eau (175)
 2 = eau-dioxane 50-50 (97)
 3 = méthanol (nos chiffres)

⊖---⊖ o. toluidine = eau-éthanol (74)

x---x aniline = eau éthanol (74)

D - INTERPRETATION DES RESULTATS

Lorsque l'on compare nos résultats avec ceux publiés par différents auteurs, on constate deux différences essentielles.

Tout d'abord, les valeurs que nous proposons sont notablement plus élevées que les autres. Ceci n'est toutefois pas étonnant si on compare à titre d'exemple les valeurs proposées pour l'orthophénanthroline et la bathophénanthroline dans différents milieux et celles publiées par GUTBEZAIL et GRUNDWALL (74) pour quelques dérivés azotés.

On peut constater que le phénomène évolue dans les deux cas de manière semblable, à savoir que le pK_a décroît d'abord dans les milieux mixtes pour augmenter finalement en arrivant à l'alcool pur où les amines aromatiques se révèlent plus basiques qu'en milieu aqueux. Notons au passage que cette variation pose le problème de l'extrapolation au milieu aqueux des valeurs de pK_a obtenues par SCHILT et SMITH (175) dans des milieux mixtes renfermant de 40 à 60 % de dioxanne : rien ne prouve en effet que la variation du pK_a soit linéaire en fonction de la teneur en eau, et par conséquent, la valeur de 4,84 proposée par ces auteurs pour la bathophénanthroline ne peut être considérée que comme une première approximation.

On constate également que, dans le méthanol, la bathophénanthroline se montre plus basique que l'orthophénanthroline. Ce résultat est contraire à tout ce qui a déjà été publié comme on peut le constater en comparant les valeurs des tableaux I et II. Devant cette différence, il nous a semblé nécessaire de vérifier notre travail en faisant appel à une méthode différente. Nous avons choisi pour cela, la potentiométrie.

E - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

TECHNIQUE UTILISEE.

Pour déterminer le pK_a des deux corps étudiés, nous avons tracé la courbe de titration de la base par un acide fort et nous avons pris comme pK_a le pH mesuré au point de demi équivalence.

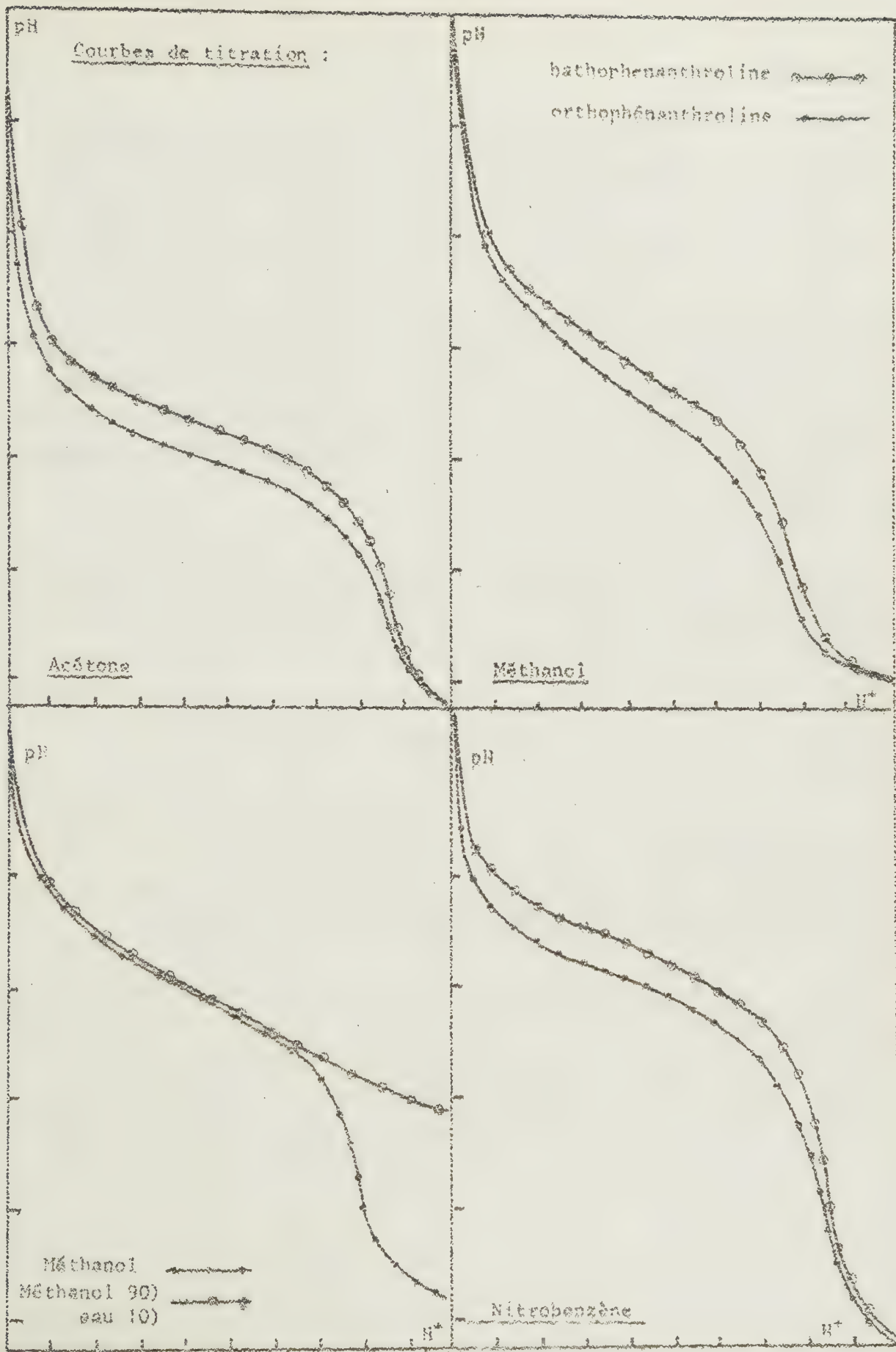
Pour obtenir ces courbes, nous avons pesé avec précision une prise d'essai voisine de 0,1 millimole et nous l'avons dissoute dans 50 ml du solvant. Nous avons ensuite utilisé pour le titrage une solution 0,1 M d'acide paratoluène sulfonique dans le méthanol, que nous avons ajoutée par fractions de 0,05 ml à l'aide d'une burette de précision.

Les mesures ont été effectuées à la température du laboratoire à l'aide d'un potentiographe Metrohm E 336 A équipé d'une électrode de verre combinée EA 121 X. Entre chaque mesure, l'électrode a été régénérée par trempage dans l'eau distillée puis réétalonnée à l'aide de solutions aqueuses de pH 4,00 et 7,00.

Il est à noter que ce mode d'étalonnage nous empêche de considérer les valeurs absolues de pH obtenues, puisque l'étalonnage n'a pas été effectué dans le solvant utilisé. Mais nous pourrions tenir compte des valeurs relatives des mesures effectuées.

Nous avons également, dans le cas du méthanol, opéré une détermination en étalonnant les électrodes à l'aide de solutions tampons préparées dans le même solvant et dont nous avons déterminé le pH avec exactitude par spectrophotométrie.

Nous avons opéré dans trois solvants purs : méthanol tout d'abord - pour vérifier les résultats obtenus par spectrophotométrie - puis acétone et nitrobenzène. Nous avons également utilisé des mélanges eau-méthanol dans les proportions 5-95, 10-90, 20-80 v/v.



RESULTATS

Dans le méthanol, nous avons retrouvé une différence entre les deux pK_a sensiblement égale à celle observée précédemment : 0,27 pour l'étalonnage en phase aqueuse, 0,25 pour l'étalonnage dans le méthanol. Dans le second cas, les valeurs absolues des pK_a sont légèrement supérieures à celles de la méthode spectrophotométrique (respectivement 6,0 et 6,25 pour l'ortho et la bathophénanthroline). Mais étant donnée la précision moindre des mesures effectuées en milieu non aqueux, on peut considérer comme très satisfaisant d'avoir obtenu des résultats aussi proches par deux méthodes différentes. Fait assez remarquable, nous avons retrouvé sensiblement la même différence dans l'acétone (0,35) et le nitrobenzène (0,30), la bathophénanthroline étant toujours la plus basique.

Dans les mélanges eau-méthanol, nous n'avons pu obtenir de mesures valables, la limitation par l'eau empêchant de mettre en évidence la fin de la réaction et, par suite, le pH de demi-neutralisation.

F - CONCLUSION

Devant la concordance de ces expériences, on peut conclure que la bathophénanthroline possède bien un caractère plus basique que l'orthophénanthroline. Pour expliquer la différence qui existe entre nos résultats et ceux déjà publiés, nous pouvons avancer l'hypothèse suivante :

En phase aqueuse, l'orthophénanthroline fixe le proton par l'intermédiaire de la molécule d'eau d'hydratation (12,130,145). Il est possible que, dans un milieu non aqueux fortement hydrophile (méthanol, acétone), cette molécule d'eau se trouve séparée de la base. Par suite, le caractère acido-basique de l'orthophénanthroline doit se trouver fortement modifié.

Au contraire la molécule de bathophénanthroline, sans eau d'hydratation, réagit dans tous les cas par le doublet électronique de l'azote. Nous avons essayé de prouver cette influence de l'eau en travaillant en milieu mixte à faible teneur en eau. Mais nous avons vu que la limitation par l'eau du domaine d'acidité accessible nous a empêché d'y parvenir.

Pour appuyer notre hypothèse, nous pouvons citer l'expérience suivante, réalisée par BEATTIE et WEBSTER (12) : lorsqu'on étudie l'absorption infrarouge d'une solution d'hydrate d'orthophénanthroline dans le benzène, on obtient un spectre exactement semblable à celui du produit à l'état solide. Si on recommence l'expérience dans l'éther anhydre, on retrouve un spectre caractéristique de l'eau et de la base anhydre dissociées. Si on traite les deux solutions par l'acide chlorhydrique gazeux, on obtient dans le benzène un précipité correspondant au chlorhydrate du monohydrate d'orthophénanthroline. Dans l'éther, il se forme un dérivé de formule mal définie (sensiblement égale à orthophénanthroline- $(HCl)_2$) fortement hygroscopique, mais qui, recueilli sous vide, ne présente pas d'eau d'hydratation. Ces résultats montrent que, dans l'éther, solvant donnant des liaisons hydrogène énergiques, le monohydrate se dissocie, alors que dans le benzène, il ne se produit qu'une dissociation très faible.

Dans le cas du nitrobenzène, il est possible que la grande affinité entre le corps et le solvant (affinité que prouve la solubilité élevée) entraîne également un déplacement de la molécule d'eau, parvenant ainsi au même résultat.

CHAPITRE III

ACIDITE LA PLUS FORTE DE LA BATHOPHENANTHROLINE.

Aucune valeur de pK_a n'est indiquée dans la littérature pour cette acidité, mais d'après celles publiées pour différentes phénanthrolines (31), on peut penser qu'elle est inférieure à 0.

Pour la déterminer, nous avons opéré dans un premier temps par potentiométrie. Cette méthode, quoique moins précise que la spectrophotométrie, lorsqu'il s'agit de milieux concentrés ou de basse constante diélectrique, présente l'avantage de mesures rapides, ce qui permet d'essayer de nombreux solvants. Par ce moyen, nous espérons déterminer une valeur approchée du pK_a .

Pour obtenir une valeur exacte, nous avons projeté d'employer ensuite la spectrophotométrie selon la méthode de HATCHETT, qui permet de travailler avec précision même en des milieux peu favorables. Le principe de ces méthodes a été exposé par ailleurs (Chapitre I).

A - METHODE POTENTIOMETRIQUE

CHOIX DU SOLVANT

Le caractère fortement acide de la bathophénanthroline impose de n'employer que des solvants aprotiques ou des solvants amphotériques à caractère acide fort, dont le domaine s'étend très loin vers les milieux acides. Mais, le nombre des solvants utilisables peut se trouver diminué par

le pouvoir solvatant limité du milieu vis-à-vis de la base ou de l'acide et par sa conductibilité qui doit être suffisante pour permettre des mesures électriques valables et reproductibles. Ceci n'est pas toujours le cas pour les solvants inertes qu'on serait tenté d'utiliser pour leur faible caractère prototropique.

Finalement, nous avons utilisé 13 solvants : 2 acides (acides acétique, formique) et les autres aprotiques : benzène, éther, dioxanne, dichloréthylène, chloroforme, hexane, acétone, méthylisobutylcétone, acétonitrile, nitrobenzène et anhydride acétique.

CONDITIONS OPERATOIRES

Une prise d'essai, pesée exactement, d'environ 0,1 mEq était mise à dissoudre dans 30 ml du solvant employé, volume nécessaire pour pouvoir plonger les électrodes dans le milieu.

Le pH mètre utilisé était un Metrohm E 396 A équipé d'une électrode combinée verre-calomel EA 121 X, le liquide de jonction étant constitué par une solution aqueuse saturée de KCl.

Entre chaque mesure, l'électrode était régénérée en milieu aqueux et étalonnée à l'aide de solutions tampon pH 7,00 et 4,00. Après rinçage, elle était soigneusement essuyée avant d'être plongée dans la solution organique.

Comme réactif, nous avons utilisé l'acide perchlorique en solution 0,1 N ou N, après addition d'anhydride acétique puis dilution par l'acide acétique. Les solvants utilisés étaient des solvants purs pour analyse sans purification spéciale.

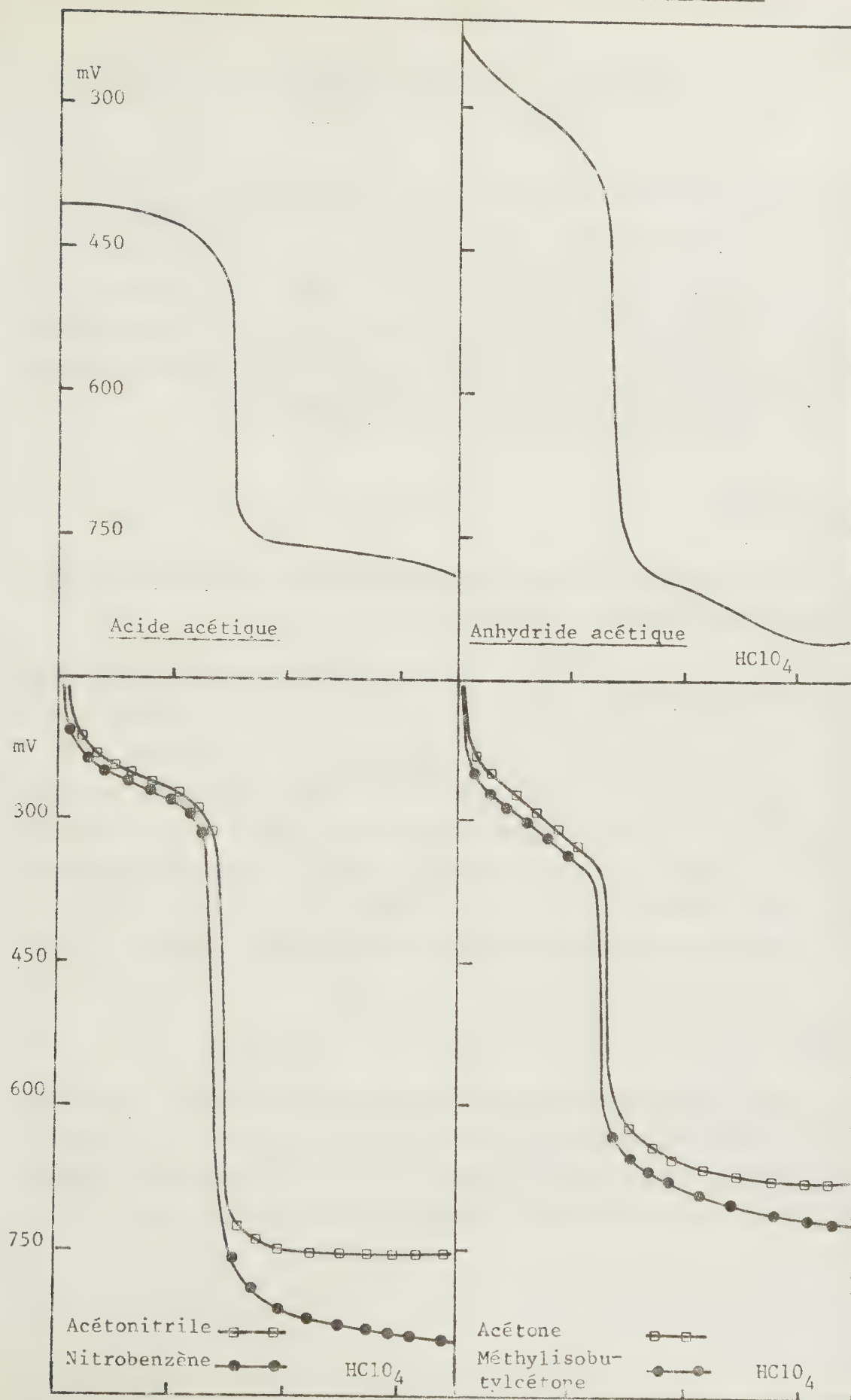
RESULTATS

Bien que nous ayons employé un nombre élevé de solvants, aussi favorables que possible par l'étendue de leur domaine d'acidité, les résultats obtenus se sont révélés décevants.

Nous avons dû écarter tout d'abord un certain nombre de solvants aprotiques, dont on sait par ailleurs qu'ils sont d'emploi délicat : le manque de stabilité des mesures effectuées, (même en milieu saturé en sels de lithium), ou la faible solubilité de la base comme du perchlorate formé, y rendent impossible toute détermination précise. C'est le cas du benzène, de l'hexane, de l'éther, du dioxanne, du dichloréthylène, et du chloroforme.

Au contraire, les deux solvants acides ainsi que 5 solvants aprotiques (acétone, méthylisobutylcétone, acétonitrile, nitrobenzène et anhydride acétique) nous ont permis de travailler dans des conditions techniques valables.

Sur les courbes obtenues, l'acidité la plus faible se traduit normalement par un palier dans les solvants aprotiques alors qu'elle se trouve nivelée dans les solvants acides. Mais, aucun des milieux employés ne met en évidence un saut de potentiel pour la deuxième acidité. L'impossibilité d'atteindre à des concentrations suffisantes en HClO_4 dans le milieu empêche donc de révéler par cette méthode le deuxième groupement acide de la molécule prouvant ainsi la faible affinité de l'atome d'azote pour le proton.



B - DETERMINATION SPECTROPHOTOMETRIQUE

Devant l'échec de ces essais, nous avons repris le problème par spectrophotométrie, ce qui permet d'atteindre à des concentrations plus élevées en acide. Nous avons employé la méthode de HANNETT, en opérant en milieu méthanol (pour solubiliser la bathophénanthroline) et en utilisant comme substance de référence l'orthophénanthroline dont le pK_a est connu en milieu aqueux. Nous avons pour cela observé la variation du spectre des deux corps en fonction de la concentration en acide perchlorique.

MODE OPERATOIRE

Les conditions opératoires concernant appareillage et réactifs étaient les mêmes que pour l'acidité la plus faible.

Pour l'étude des spectres, à partir d'acide perchlorique Merck titrant environ 70 %, nous avons procédé à des dilutions croissantes dans le méthanol pour obtenir des concentrations en acide comprises entre 1,25 et 7,25 M. Nous avons ensuite utilisé ces dilutions pour préparer des solutions de bathophénanthroline de titre égal à $1,6 \cdot 10^{-5}$ M. Nous avons laissé 4 heures en contact à 25°C et enregistré les spectres entre 380 et 200 mμ. Nous avons également, sur une partie aliquote déterminé par potentiométrie la teneur exacte en $HC10_4$ dans chaque échantillon à l'aide de soude environ N exactement titrée.

RESULTATS

Pour l'orthophénanthroline, nous avons tracé à quatre longueurs d'onde les courbes montrant la variation de densité optique en fonction de la concentration en acide. Elles évoluent rapidement pour des concentrations comprises entre 3,5 et 5,5 M environ. C'est donc dans cette région que se produit un

changement important du rapport
$$\frac{[\text{orthophénanthroline H}_2]^{++}}{[\text{orthophénanthroline H}]^+}$$

D'après les courbes, ce rapport est égal à l'unité pour les concentrations suivantes :

λ (nm)	206	275	304	316
$[\text{HClO}_4]$	4,43	4,37	4,42	4,36

Nous prendrons comme valeur moyenne $C = 4,40$

Pour la bathophénanthroline, nous avons opéré de manière similaire à 204 et 344 nm. Les déterminations aux autres longueurs d'onde se sont révélées trop délicates et ont dû être écartées. D'après ces courbes, on peut conclure que le rapport

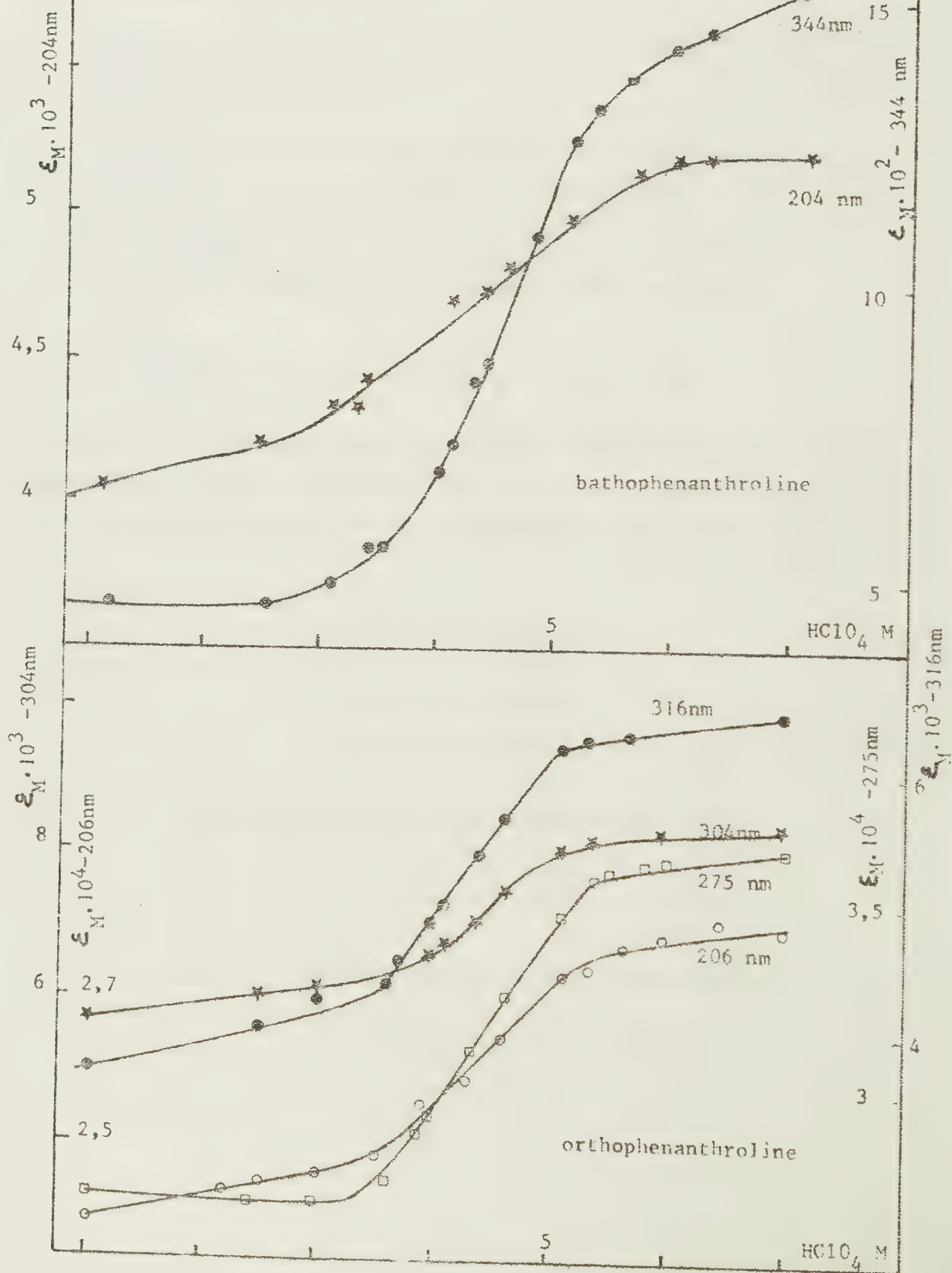
$$\frac{|\text{bathophénanthroline H}_2|^{++}}{|\text{bathophénanthroline H}|^+}$$

est égal à l'unité pour les valeurs ci-après :

λ (nm)	204	344
$ \text{HClO}_4 $	4,52	4,56

Soit une moyenne $C = 4,54$ M

Détermination de pK_a



D'après la courbe tracée à 344 mμ, nous pouvons calculer également la quantité de bathophénanthroline existant sous chacune des formes BH^+ et BH_2^{++} pour une molarité de 4,40. Il suffit pour cela de connaître les densités optiques obtenues respectivement pour des concentrations de 1,25 M, 4,40 M et 8 M.

On en déduit que :

$$\frac{|BH^+|}{|BH_2^{++}|} = \frac{[Do(8) - Do(4,40)]}{[Do(4,40) - Do(1,25)]} = 1,35.$$

DISCUSSION

D'après la théorie de HAMMETT, on peut admettre que la solution titrant 4,40 M en acide perchlorique possède un pH équivalent au pK_a de l'orthophénanthroline puisqu'on trouve l'égalité :



Nous avons vu précédemment que 4 valeurs de pK_a ont été proposées pour ce dérivé en milieu aqueux. Celle de PERKAMPUS ($pK_a = -1,4$) (157) semble un peu basse, sans doute parce que les valeurs originales de HAMMETT utilisées pour le calcul de la fonction H_o sont maintenant considérées comme un peu faibles (213). Les autres valeurs sont plus groupées :

- 1,6 pour LINNELL (130) en milieu H_2SO_4 et pour BRYDE (31) :
- 1,6 en milieu HCl et -1,7 en milieu $HClO_4$.

Ceci est très satisfaisant dans la mesure où 3 milieux ont été utilisés, pour lesquels les fonctions H_o sont différentes. Les valeurs plus élevées des pK_a tiennent sans doute à ce que les auteurs ont employé des données plus récentes pour calculer la fonction H_o (154,213)!

Nous prendrons pour valeur de pK_a celle obtenue en milieu $HClO_4$, c'est-à-dire $pK_a = -1,7$.

Connaissant donc le pH d'une solution 4,40 M en HClO_4 , égal à -1,7 et le rapport des concentrations $[\text{bathophen H}]^+$ et $[\text{bathophen H}_2]^{++}$, nous pouvons en déduire le pK_a de la bathophénanthroline :

$$\text{pK} = \text{pH} - \log \frac{[\text{bathophénanthroline H}]^+}{[\text{bathophénanthroline H}_2]^{++}} = -1,7 - \log 1,35 = -1,83$$

Etant donnée l'approximation de la méthode, nous prendrons pour valeur de pK_a dans nos conditions opératoires :

$$\text{pK}_a = -1,8$$

Nous retrouvons donc pour la bathophénanthroline, renforcée par la présence de 2 groupements phényles, une des caractéristiques de l'orthophénanthroline qui réside dans la difficulté de fixer un deuxième proton. La grande différence existant entre les forces des deux acidités ($\Delta \text{pK}_a = 7,90$ pour la bathophénanthroline, 7,50 pour l'orthophénanthroline) s'explique en effet par l'action du premier proton fixé : il agit à la fois en attirant les électrons de la molécule (ce qui diminue la densité électronique sur le deuxième atome d'azote) et en repoussant le deuxième proton, par empêchement stérique et par répulsion électrostatique qui résultent normalement de la faible distance - 2,5 Å - séparant les deux atomes d'azote (60, 124, 157). Dans le cas du dipyridyle, où les deux cycles ne sont pas maintenus de manière rigide, la fixation du deuxième proton entraîne une rotation des cycles qui prennent la configuration trans : la différence de pK_a est ainsi beaucoup plus faible ($\Delta \text{pK}_a = 4,57$ contre 6,40 pour l'orthophénanthroline en milieu aqueux) en même temps que les propriétés spectrales se trouvent complètement modifiées (130).

4 è n e P A R T I E

COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE :

ETUDE GENERALE.

INTRODUCTION

La propriété chimique essentielle de la bathophénanthroline réside dans la facilité qu'elle possède de fournir des complexes stables avec certains ions. Nous avons vu en effet, que sa structure la rendait particulièrement apte à chélater les métaux. Les dérivés ainsi formés possèdent souvent des propriétés intéressantes pour la chimie analytique. Aussi, peut-on s'étonner qu'aucune étude d'ensemble n'ait été entreprise pour mettre en évidence les différentes possibilités de réaction de cet agent complexant. Seuls, ont été étudiés quelques complexes dont les propriétés étaient particulièrement remarquables. Nous allons, pour commencer passer en revue les différentes publications consacrées à ce sujet.

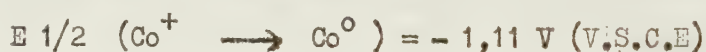
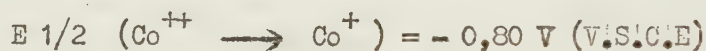
Ce sont surtout les propriétés d'absorption dans le visible qui ont été étudiées. Les spectres de complexes ont été publiés avec les maximums d'absorption et les coefficients d'extinction correspondants, en ce qui concerne :

	$\lambda_{\text{max.}}$	ϵM	Références
Fe^{++}	535 m μ	22.400	158,159,191
Cu^+	480 m μ	12.140	158,191
Ru^{++}	460 m μ		28

A noter que les coefficients d'extinction peuvent varier avec le solvant. Par exemple, pour le complexe ferreux il est de 22.400 dans l'alcool amylique mais seulement de 17.850 dans l'acétate d'isoamyle (41) alors que dans le nitrobenzène, il a pour valeur 23.300 à 538 m μ (42). Pour le cuivre, différents auteurs ont noté qu'en milieu acide, la coloration disparaît, vraisemblablement par formation d'un complexe cuivre-nonobathophénanthroline, alors qu'en milieu neutre ou alcalin, le complexe coloré

renferme deux molécules de bathophénanthroline (158 ; 159). On sait également que le cobalt donne une coloration jaune avec la bathophénanthroline (158).

Le potentiel d'oxydo-réduction du complexe M_6 (bathophénanthroline)_n a été déterminé par potentiométrie en ce qui concerne le cuivre (97) et le fer (194). Il a une valeur anormalement basse dans le cas du cuivre : 0,229 V dans le mélange 50 % eau-dioxanne alors que pour le fer il semble anormalement élevé (1,24 V dans un milieu eau-éthanol) par ^{rapport} aux valeurs normalement attendues du pK_a de la base. Quant au complexe avec le cobalt, c'est par polarographie que l'étude a été faite (140) : on trouve dans l'éthanol deux ou trois vagues selon le degré d'oxydation du métal. Le phénomène se trouve compliqué par la présence d'une vague catalytique et par l'absorption du complexe au niveau de l'électrode de mercure. Enfin, toutes les transformations ne sont pas réversibles. Les valeurs proposées sont :



Différents auteurs se sont intéressés à la solubilité des complexes. D'une manière générale, ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans des mélanges eau-alcool (97, 158) dans les alcools à poids moléculaire élevé avec des coefficients de partage alcool-eau très importants (159 - 191), dans les esters (acétate, d'isoamyle ou d'isobutyle) (41) ou dans les solvants apolaires (chloroforme, nitrobenzène) (41, 42). Cette propriété permet de concentrer des traces de métaux par extraction sous forme de complexe et par là, on facilite le dosage. Il existe cependant certaines différences par exemple : le complexe avec le cobalt n'est pas extrait par les alcools en milieu acide : il est possible de le séparer du complexe coloré du fer qui est, lui, extractible, et d'éviter toute interférence (191).

Notons que certains anions (notamment les perchlorates) forment avec les complexes des sels insolubles dans les alcools, mais solubles dans le nitrobenzène, ce qui peut permettre de les doser (42).

La stabilité de ces complexes est souvent grande : plusieurs mois pour le fer (191). Cependant, peu de constantes ont été publiées. Signalons celles proposées pour Cu^{++} :

$$\begin{aligned}\log K_2 &= 5,7 \quad (97) \\ &\text{et pour } \text{Fe}^{++} \\ \log K_3 &= 21,8 \quad (149).\end{aligned}$$

Les autres remarques sont qualitatives : influence du pH sur la formation du complexe avec le cuivre qui, en milieu acide, fournit uniquement le complexe $[\text{Cu}(\text{bathophénanthroline})]^+$ alors qu'avec le fer, le complexe $[\text{Fe}(\text{bathophénanthroline})_3]^{++}$ est stable entre pH 2 et 9 (191). En dessous de pH 2, la cinétique de formation devient très lente et au-delà de pH 9, un précipité d'hydroxyde apparaît lentement (158). On signale également un complexe mal défini et peu soluble avec le molybdène (82). En dehors de ces données très succinctes, les différentes publications traitent essentiellement du dosage du fer dans de nombreux milieux (sang, urine, acier, cultures bactériennes, eau, minerais, catalyseurs, etc...)

Devant le peu de résultats offerts dans ces travaux, il nous a paru nécessaire de mettre en évidence la capacité éventuelle de la bathophénanthroline de former des complexes avec un nombre aussi élevé que possible de métaux : nous en avons choisi 22 parmi les plus courants et représentant les différents groupes de la classification périodique. Nous avons également voulu classer ces complexes selon leur stabilité d'après une méthode simple, cette première étape forcément approximative devant nous permettre par la suite d'adapter nos méthodes de travail à la détermination exacte des constantes de stabilité de ces différents complexes.

Nous avons choisi pour cela de travailler par spectrophotométrie. En effet, la réaction de complexation implique un échange d'électrons entre la molécule du ligand et le métal. On peut donc prévoir que le phénomène va se traduire par une modification des propriétés spectrales de la molécule et on doit pouvoir suivre par cette méthode l'apparition de

complexes en solution. Nous avons donc opéré dans l'ultra-violet et dans le visible ainsi que par fluorescence, ce qui nous a permis également d'étudier les rapports entre les propriétés spectrales et la structure.



CHAPITRE I SPECTRES DES COMPLEXES

I - MODE OPERATOIRE

La différence souvent considérable de densité optique obtenue dans l'ultra-violet et le visible pour les complexes de la bathophénanthroline oblige à travailler à des teneurs en bathophénanthroline très différentes selon la longueur d'onde envisagée. Nous avons systématiquement employé une concentration de 10^{-5} M dans l'ultra-violet et pour mettre en évidence des colorations faibles, voisine de 10^{-2} M dans le visible.

a) Dans l'ultra-violet

Les conditions opératoires étaient semblables à celles qui ont été définies lors de l'étude des spectres de la bathophénanthroline, notamment en ce qui concerne l'appareillage, le solvant (méthanol) et les réactifs utilisés. Pour les sels métalliques, nous avons employé des produits purs pour analyse : des chlorures aussi souvent que possible ou, éventuellement pour des problèmes de solubilité, de dissociation ou de pureté de réactif, des nitrates ou des sulfates.

Nous avons dû parfois tamponner les solutions obtenues pour compenser l'acidité créée par les sels. Nous avons pour cela déterminé sur une partie aliquote le volume de NaHCOO ou de $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaOH}$ nécessaire pour obtenir une coloration jaune vert du bleu de bromophénol (pH 8 environ).

La méthode que nous avons utilisée est simple : pour une concentration de bathophénanthroline constante, égale à 10^{-5} M, nous avons fait varier la concentration en sels de 10^{-6} à 10^{-2} M (selon la stabilité du complexe et la solubilité éventuelle des sels). Nous avons laissé en contact

3 heures à 20°C puis enregistré les spectres des différentes solutions.

- b) Pour définir les métaux donnant une absorption dans le visible avec la bathophénanthroline, nous avons adopté le critère suivant :

A partir de solutions obtenues dans le méthanol à la concentration de 10^{-2} M (ou, pour les sels, en solution saturée si la solubilité est moindre) nous avons ajouté, par fraction de 1 ml et en attendant 5 minutes entre chaque addition, 3 ml de solution de bathophénanthroline à 1 ml de solution de sel métallique.

Lorsque nous avons noté l'apparition d'une coloration appréciable à l'oeil, nous avons considéré le complexe comme coloré. Nous avons alors étudié les spectres de 760 à 340 nm après dilution éventuelle.

- c) Nous avons effectué systématiquement l'étude de la fluorescence de toutes les solutions utilisées pour la détermination des spectres U.V. Nous avons opéré pour cela dans les conditions qui ont déjà été précisées pour la fluorescence de la bathophénanthroline. Nous avons notamment déterminé les longueurs d'onde des maximums d'émission et d'excitation ainsi que la variation de l'intensité en fonction de la concentration.

II - RESULTATS

L'étude des spectres obtenus, de 200 à 760 nm, avec les 22 métaux, montre qu'on peut considérer plusieurs régions caractéristiques.

Dans l'ultra-violet, en-dessous de 360 nm, on retrouve des spectres extrêmement voisins entre eux et qui ressemblent à celui de la forme monoacide de la bathophénanthroline. On peut dire qu'il s'agit essentiellement d'une région spécifique du ligand, les états d'énergie se trouvant légèrement modifiés par complexation.

On peut vraisemblablement rattacher à la même origine l'absorption qui s'étend à la limite de cette zone et qui est responsable de la coloration jaune de certains complexes.

Enfin, pour quelques ions, la liaison avec la bathophénanthroline se traduit par l'apparition de colorations spécifiques, souvent très intenses, que matérialisent dans le spectre la création de pics caractéristiques.

Nous allons donc passer successivement en revue chacune de ces zones du spectre.

III - SPECTRES U.V. DES COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE

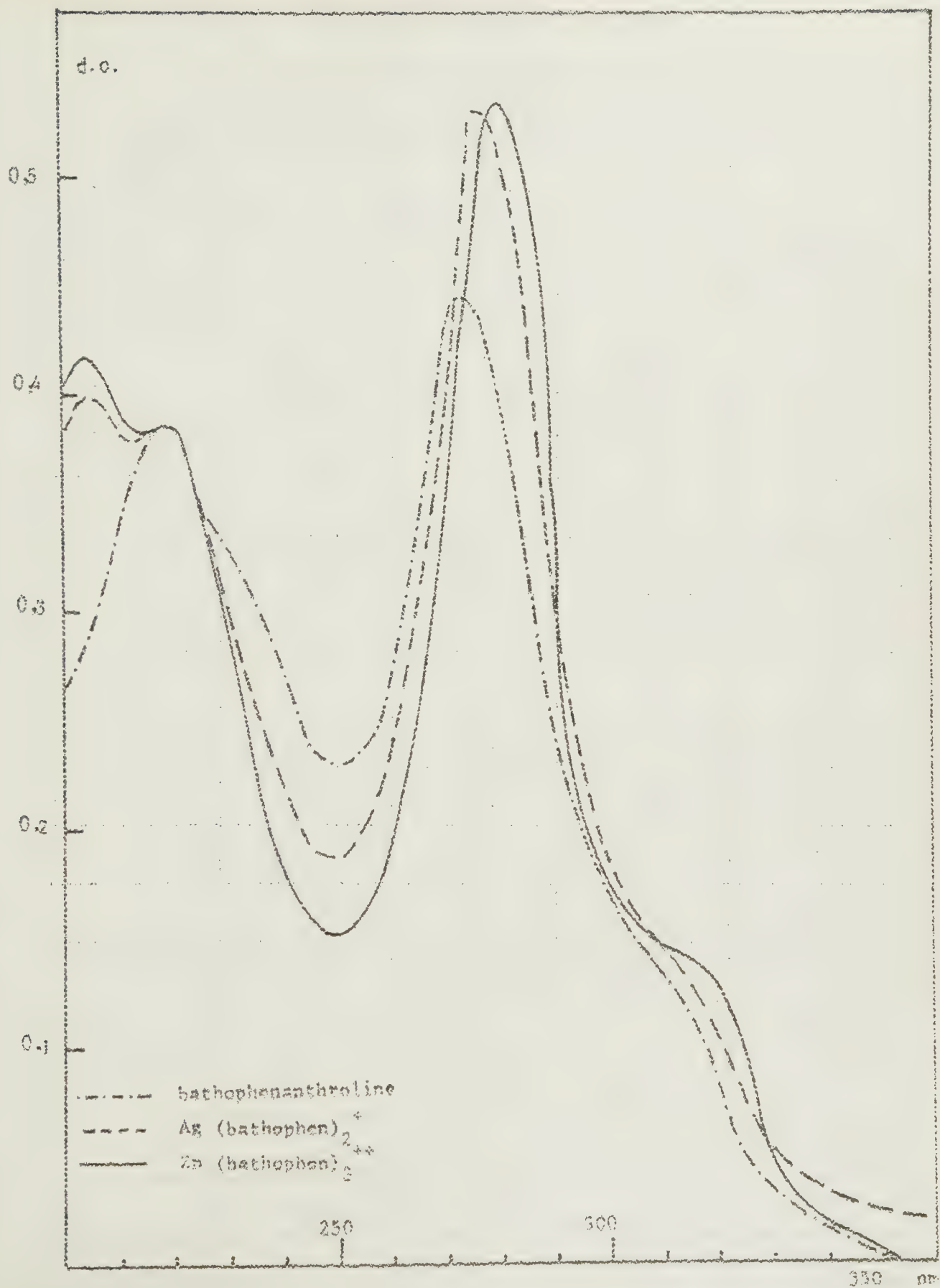
Comme nous venons de le préciser, tous les spectres des complexes que l'on peut obtenir sont extrêmement voisins entre-eux. Ils ressemblent d'autre part au spectre de la forme monoacide de la bathophénanthroline. Leur étude met en évidence en effet les phénomènes suivants :

- 1°) Pour la zone inférieure à 250 nm (dans la mesure où l'absorption propre des sels métalliques employés permet une mesure convenable) le pic à 219 nm reste inchangé. Mais, vers 200 nm, l'absorption augmente légèrement alors que l'épaulement situé à 234 nm subit une diminution marquée.
- 2°) Pour la zone des longueurs d'onde supérieure à 250 nm, on note un déplacement du pic situé à 272 nm vers les plus grandes longueurs d'onde (276 à 284 nm) ainsi que de l'épaulement situé à 300 nm.
- 3°) Quelques complexes possèdent en outre une absorption se traduisant par un palier dans le spectre vers 350 nm.

A noter que, comme pour la forme monoacide, la diminution de l'absorption à 234 nm et le déplacement du pic situé à 272 nm se conjuguent pour provoquer la diminution de l'absorption à 250 nm.

Les différences existent entre ces spectres tiennent essentiellement à de faibles variations des longueurs d'onde ou des coefficients d'extinction correspondant aux maximums. Nous joignons à titre d'exemple les spectres des complexes obtenus avec Ag^+ et Zn^{++} et donnons ci-contre les principales caractéristiques des spectres obtenus. Pour illustrer la modification de l'absorption au maximum, nous avons notamment fait figurer dans ce tableau la densité optique obtenue après complexation pour une concentration en bathophénanthroline de 10^{-5}M .

Nous devons faire toutefois remarquer que les chiffres donnés pour l'ammonium et le strontium sont approximatifs car il est impossible d'arriver à une complexation totale de ces ions pour une concentration en bathophénanthroline égale à 10^{-5}M . D'autre part, les valeurs proposées pour Al^{+++} , Sb^{+++} , Cr^{+++} , Sn^{++} et Hg^{++} sont fournies sous réserve, car, comme nous le verrons plus loin, il n'est pas prouvé que les variations du spectre soient la conséquence exclusive de phénomènes de complexation.



CARACTERISTIQUES DES SPECTRES U.V.

Complexes de la bathophenanthroline,

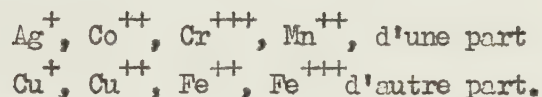
	λ_{maximum}	$D_0 (10^{-5} M)$	$\lambda_{\text{épaulement}}$	absorption 360 nm
Bathophen	272	0,440	310	0
H^+	284	0,440	320	+
NH_4^+	(282)	-	(325)	0
Sr^{++}	(280)	-	(325)	0
Ca^{++}	279	0,490	318	0
Mg^{++}	279	0,511	318	0
Ag^+	276	0,530	312	+
Cu^{++}	283	0,510	322	+
Hg^{++}	283	0,492	324	+
Zn^{++}	280	0,534	320	0
Cd^{++}	280	0,497	316	0
Al^{+++}	(283)	(0,440)	(320)	+
Pb^{++}	283	0,527	320	0
Sn^{++}	(284)	(0,450)	(325)	+
Sb^{+++}	(283)	(0,440)	(320)	+
Cr^{+++}	(283)	(0,440)	(320)	+
Mn^{++}	280	0,536	314	0
Ni^{++}	282	0,510	320	+
Co^{++}	281	0,525	318	+
Fe^{++}	281	0,525	316	+

IV - COMPLEXES A COLORATION NON SPECIFIQUE

Le test préliminaire nous permet de dire que les sels correspondant aux métaux suivants ne donnent pas de coloration avec la bathophénanthroline : Na, K, Li, NH_4^+ , Ca, Mg, Si, Ba, Hg, Zn, Cd, Al, Pb, Sn, Sb, Pd.

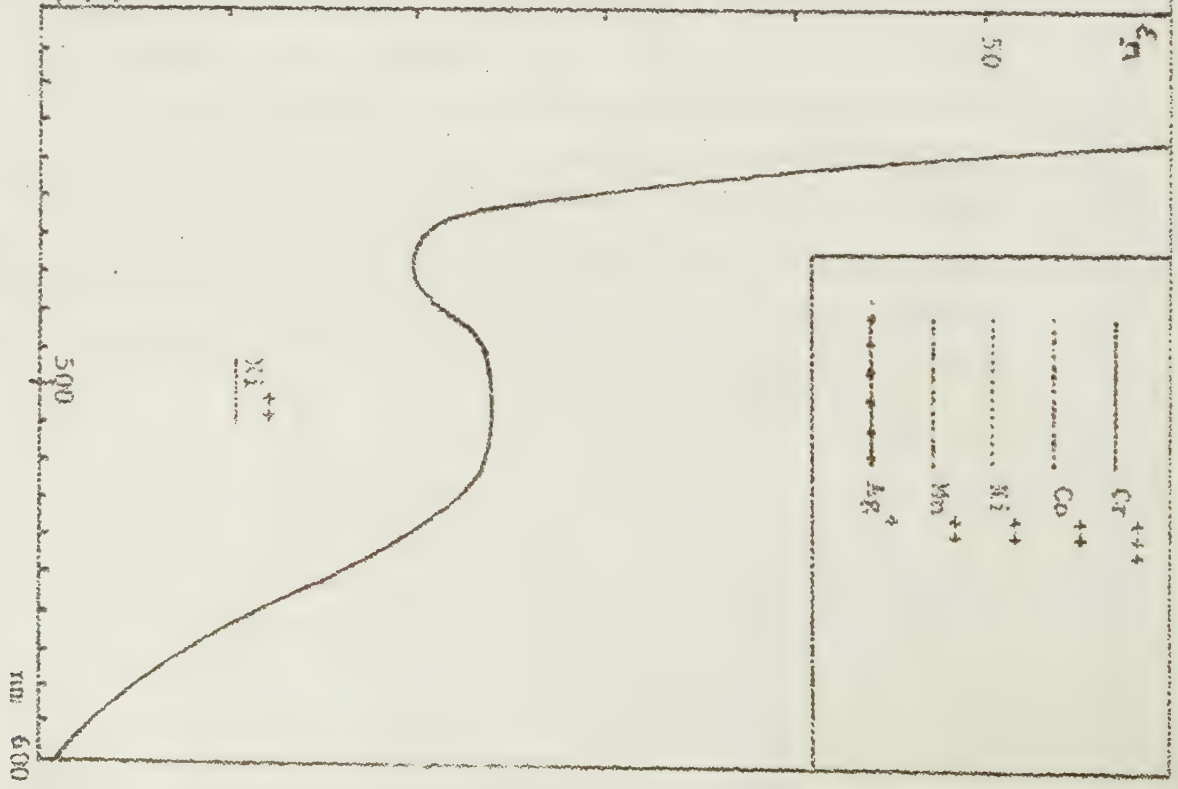
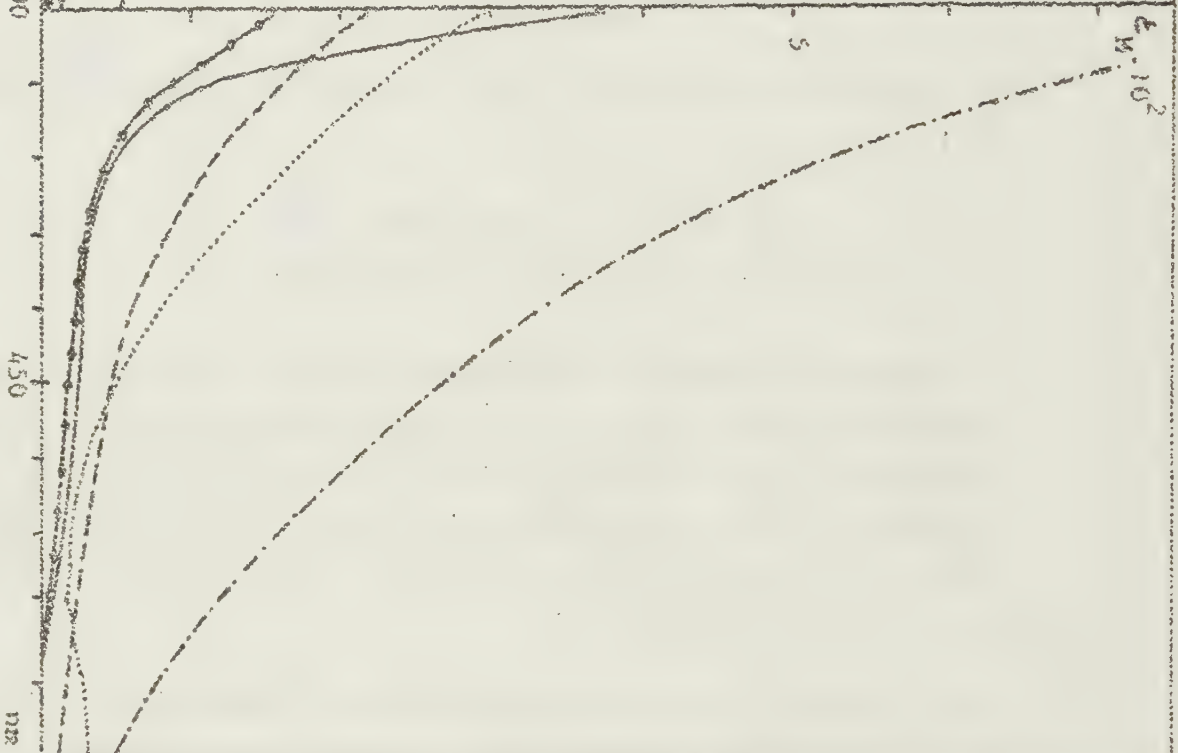
Il en est de même, rappelons-le pour H^+ .

Par contre, les ions suivants donnent des complexes à coloration notable :



Ces derniers présentant une coloration spécifique, nous les étudierons ultérieurement. Nous allons pour l'instant envisager uniquement le premier groupe auquel nous avons adjoint Ni^{++} quoique son spectre révèle la présence d'un pic caractéristique. Mais, son intensité est si faible que nous l'avons classé parmi ces corps dont les complexes possèdent une coloration non spécifique.

Leurs spectres résultent essentiellement d'une augmentation de l'intensité de faibles pics existant dans le spectre de la bathophénanthroline. C'est ainsi qu'on retrouve presque toujours deux épaulements très marqués vers 340 et 355 nm séparés par une inflexion située vers 350 nm. Au-delà de 370 nm s'étend une zone d'absorption plus ou moins large composée de nombreux petits pics pratiquement confondus et dont la limite varie avec les éléments. L'intensité de la coloration est très variable. Elle peut être assez bien représentée par les coefficients d'absorption molaire à 350, mais surtout à 400 nm d'une part, et par la limite supérieure d'absorption.



Cr^{++}
 Co^{++}
 Ni^{++}
 Mn^{++}
 Ag^+

Ni^{++}

SPECTRES DES COMPLEXES : COLORATIONS NON SPECIFIQUES

Nous avons rassemblé les renseignements intéressants dans le tableau ci-dessous :

	Ag^+	Ni^{++}	Co^{++}	Cr^{+++}	Mn^{++}
ϵ_M 350	$3,6 \cdot 10^3$	$8,6 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^3$
λ plateau	350 nm	352 nm	350 nm	358 nm	350 nm
ϵ_M 400	$1,7 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$	10^3	$3 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$
Limite de l'absorption	490 nm	470 nm	580 nm	490 nm	520 nm

D'après les spectres et ce tableau, on peut tirer les conclusions suivantes :

C'est avec le cobalt qu'on obtient le seul complexe très fortement coloré. Avec le manganèse, la teinte obtenue est moins intense, mais elle devient très faible avec l'argent ou le chrome. Quant au nickel, l'intensité est assez proche de celle obtenue pour le manganèse, mais la présence d'un pic supplémentaire, de très faible importance ($\epsilon_M = 24$), entre 490 et 520 nm confère une teinte orangée à la solution.

V - COMPLEXES DONNANT UNE ABSORPTION SPECIFIQUE

Nous avons dit précédemment que, parmi les métaux usuels que nous avons essayés, deux possèdent une coloration spécifique. Il s'agit du cuivre et du fer.

a) Ion Cu^{++}

Le cuivre sous forme cuivrique donne effectivement une coloration en présence de la bathophénanthroline, mais cette coloration varie avec les

proportions relatives des deux constituants. En effet, dans le méthanol, on peut obtenir un complexe à coloration verte qui renferme deux molécules de bathophénanthroline par atome métallique comme le prouve la méthode de JOB. Le spectre est caractérisé, comme dans les cas précédents, par une absorption très importante à la limite de l'U.V. qui décroît régulièrement de 340 à 500 nm. Mais un nouveau ^{pic} se dessine à partir de 560 nm avec un maximum très net à 690 nm. Le coefficient d'extinction à cette longueur d'onde est :

$$\epsilon_{M\ 690} = 1,5 \cdot 10^2$$

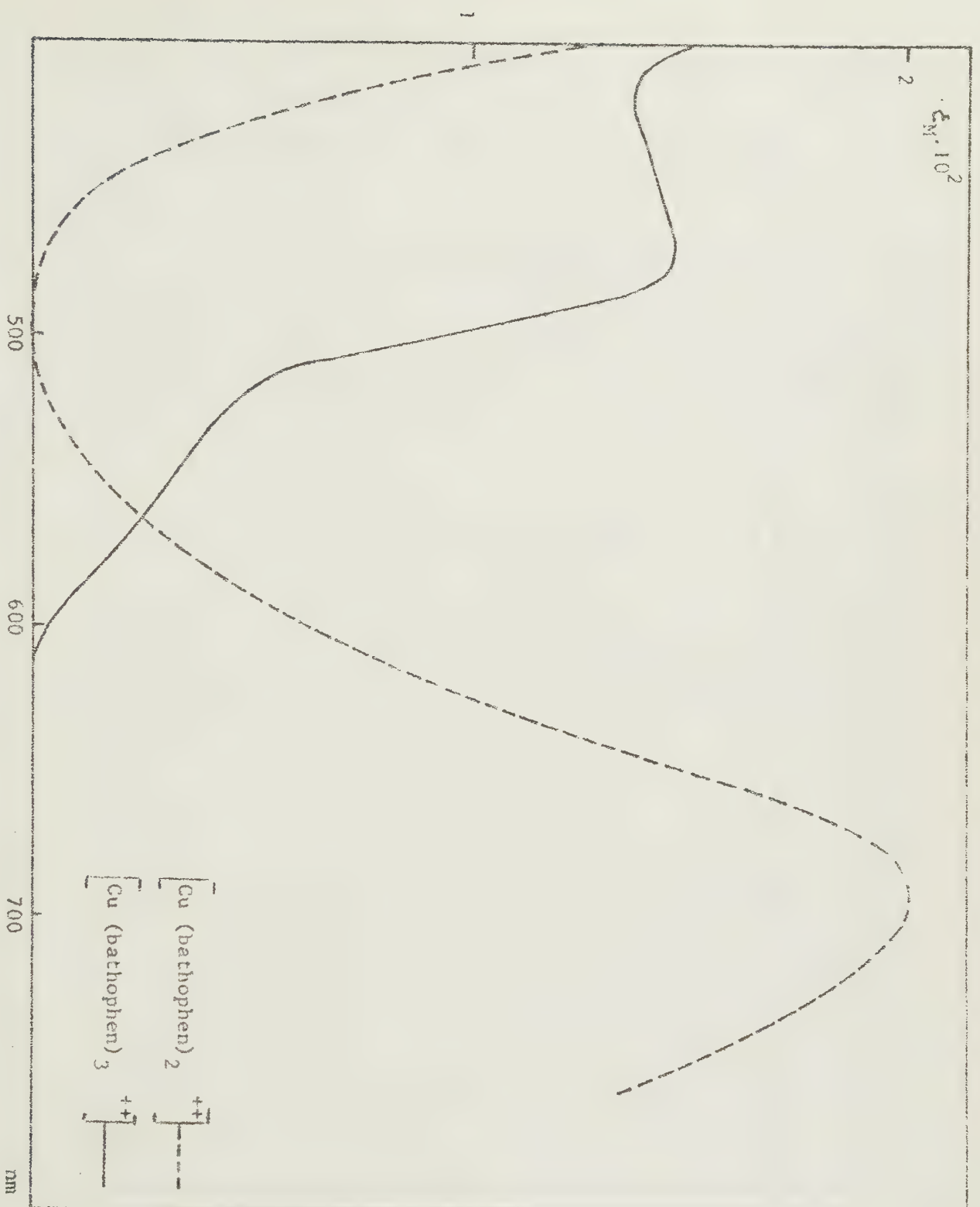
Nous avons également observé une coloration jaune avec un complexe renfermant un nombre plus élevé de molécules de bathophénanthroline. Le spectre est caractéristique avec un pic s'étendant de 410 à 510 nm, dont le maximum se trouve à 470 nm ($\epsilon_M = 2 \cdot 10^2$). En outre, un pic plus faible s'étend jusqu'à 600 nm.

b) Ion Cu^+

L'ion Cu^+ donne avec la bathophénanthroline un complexe fortement coloré en jaune brun caractérisé par une zone d'absorption continue qui s'étend de 370 nm jusqu'à 650 nm avec un maximum à 455 nm ($\epsilon_M = 13 \cdot 500$) et un épaulement à 560 nm. Au-delà de 700 nm se développe une nouvelle absorption avec un maximum dans le proche infra-rouge. Enfin, en-dessous de 370 nm, on retrouve le spectre caractéristique des complexes de la bathophénanthroline avec notamment un épaulement à 345 nm.

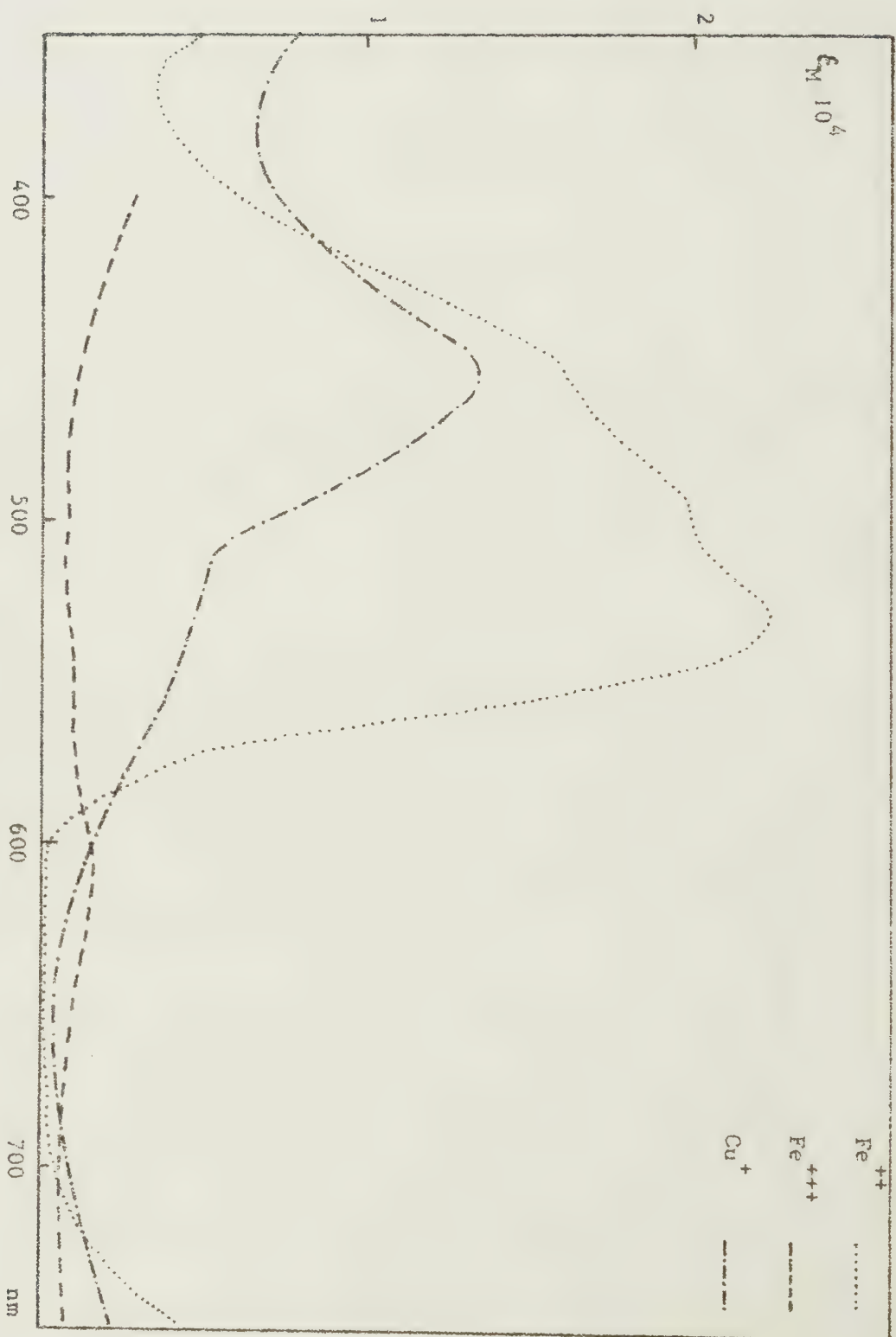
Ce spectre a déjà été étudié (51 - 191), les résultats obtenus dans l'alcool amylique correspondant aux nôtres ($\lambda = 458\text{ nm}$, $\epsilon_M = 12 \cdot 140$). Il est logique en effet que cette étude ait été faite dans la mesure où le groupement $-N=C-C=N-$ donne généralement des colorations très marquées avec l'ion Cu^+ comme l'ont prouvé des études d'ensemble (89 - 160) : parmi les corps envisagés, l'orthophénanthroline s'est révélée comme un des plus réactifs, ce qui a entraîné l'analyse systématique des résultats obtenus avec ses dérivés, notamment la bathophénanthroline qui est particulièrement intéressante pour la mise en évidence de traces de cuivre. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

$\epsilon_M \cdot 10^2$



$[Cu(bathophen)_2]^{++}$ —
 $[Cu(bathophen)_3]^{++}$ - - -

COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE = SPECTRES COLORES SPECIFIQUES



COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE = SPECTRES COLORES SPECIFIQUES

Nous n'avons pu étudier ce complexe dans l'U.V. par suite de l'absorption souvent considérable des corps réducteurs employés pour préparer Cu^+ avant complexation.

c) Ion Fe^{++}

C'est le spectre le plus connu des complexes de la bathophénanthroline. Il comprend une zone d'absorption intense, qui s'étend de 370 à 600 nm. Le maximum est situé à 532 nm ($\epsilon_M = 22,3 \cdot 10^3$) mais le pic présente deux épaulements marqués vers 490 et 450 nm ainsi que deux plus faibles vers 420 et 390 nm. En outre, au-delà de 700 nm, un nouveau pic se développe dans le proche infra-rouge.

Nos résultats sont donc proches de ceux qui ont été publiés dans l'alcool aryle ($\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$, $\epsilon_M = 22,4 \cdot 10^3$ (191)).

Toutefois, en présence d'un large excès de sel ferreux, la coloration rouge disparaît pour laisser place à une coloration jaune caractéristique d'un complexe ne renfermant qu'une ou deux molécules de bathophénanthroline.

d) Ion Fe^{+++}

Il existe peu de références sur le spectre du complexe obtenu avec Fe^{+++} . Pour notre part il ne nous a pas été possible d'étudier la partie correspondant à l'U.V. car, par simple mélange de sel ferrique et de bathophénanthroline en solution méthanolique, on obtient la coloration rouge caractéristique du complexe ferreux, phénomène normal étant donnée la valeur élevée du potentiel redox correspondant ; d'autre part, de nombreux oxydants absorbent fortement dans cette zone du spectre.

Par contre, dans la partie visible du spectre, l'absorption propre des oxydants est relativement faible : nous sommes donc partis du complexe ferreux et avons essayé différents oxydants (eau oxygénée, bichromate de Potassium etc...) à des pH variables. C'est avec les sels de Ce^{++++} que les résultats ont été les plus favorables.

Ils varient toutefois fortement avec les conditions opératoires. C'est ainsi qu'en milieu HCl environ N, on obtient la formation d'un dérivé brun soluble dont le spectre comprend 2 pics, situés à 608 et 480 nm, qui diminuent assez rapidement alors qu'une absorption importante à 400 nm décroît beaucoup plus lentement : la coloration de la solution vire alors au jaune. Elle s'affaiblit ensuite régulièrement et finit par disparaître. Lorsqu'on opère en milieu plus concentré en HCl (5 à 10 N) on observe fréquemment l'apparition d'une coloration verte qui évolue très rapidement vers le brun puis le jaune. Enfin en milieu HClO_4 5 N environ, la coloration verte reste pratiquement stable pendant plusieurs heures. Le maximum d'absorption se trouve à 615 nm et le coefficient d'extinction moléculaire correspondant a pour valeur :

$$\epsilon_M 615 \text{ nm} = 1.5 \cdot 10^3$$

ce qui correspond sensiblement aux données publiées pour l'orthophénanthroline

$$(\epsilon_M 590 \text{ nm} = 600)$$

La nature des dérivés formés semble difficile à préciser. Toutefois par réduction sous l'action de l'acide ascorbique, les dérivés verts, bruns ou jaunes donnent naissance à une coloration rouge caractéristique du dérivé ferreux. Par contre, la forme incolore ne fournit pas de dérivés réduits colorés.

Pour conclure, on peut dire qu'il existe plusieurs formes du complexe



Ces formes apparaissent selon le pH (qui peut modifier le potentiel redox du milieu et d'autre part intervenir dans l'équilibre du complexe) et la présence d'anions (il est possible par exemple que Cl^- modifie la vitesse de décomposition du complexe, comme nous le verrons ultérieurement pour le complexe obtenu avec Fe^{++}).

VI - FLUORESCENCE DES COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE

Les résultats obtenus sont décevants dans la mesure où les émissions de fluorescence se produisent pour la plupart des complexes, dans les mêmes conditions que pour la bathophénanthroline elle-même (excitation à 320nm, émission à 380 nm) et où les variations d'intensité sont extrêmement faibles.

C'est ainsi qu'avec les sels alcalins, l'émission reste indifférente à la concentration ionique, alors qu'avec : le plomb, le mercure, l'argent, le cuivre, le nickel, le fer, le cobalt, elle diminue plus ou moins fortement avec celle-ci. Au contraire, le zinc, le cadmium et les alcalino-terreux semblent provoquer le phénomène inverse. Mais la variation est extrêmement faible, comme on peut en juger dans le cas du magnésium qui s'est révélé le plus favorable.

Mg ⁺⁺	0	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.10 ⁻³	10 ²
I _{en}	16	16	20	42	70	76

Dans les autres cas, le rapport des intensités ne dépasse pas 2 ou 3. Il existe toutefois un groupe de complexes dont les spectres possèdent des caractéristiques différentes, avec excitation à 380 nm et réémission à 440 nm. D'autre part, l'intensité de la fluorescence est beaucoup plus forte. On retrouve donc les mêmes propriétés que celles de l'ion bathophénanthrolinium. Les sels qui donnent ces réponses sont ceux du Cr III, de Al III et de Sb III. D'autre part, dans le cas de Sn II, on note un déplacement régulier du maximum de l'émission jusqu'à 410 nm lorsque la concentration augmente. Ceci correspond à la transformation partielle de la bathophénanthroline avec émission simultanée à 380 et 440 nm et relève donc du même phénomène que celui décrit pour les 3 métaux précédents.

Nous allons maintenant appliquer les résultats de cette détermination des propriétés optiques des complexes envisagés à l'étude de leur stabilité.

CHAPITRE II

STABILITE DES COMPLEXES

L'étude des complexes comprend trois étapes successives en réalité intimement liées. Il importe en effet de savoir si l'agent complexant réagit avec l'ion étudié, quel est le degré de stabilité du dérivé formé, et, pour finir, de chiffrer cette stabilité par la détermination du pK_a . C'est donc ce que nous avons essayé de faire à partir des résultats obtenus au chapitre précédent. Mais, pour cela, il nous a fallu définir au préalable les critères qui nous ont permis de répondre à ces questions.

I - METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES D'ETUDE DES COMPLEXES

Il nous faut rappeler à ce stade que nous avons employé des solutions de concentrations en bathophénanthroline très différentes selon la région du spectre utilisé : égale à 10^{-5} M dans l'ultra-violet et voisine de 10^{-2} M dans le visible. Dans les cas favorables, cette technique nous a permis de mettre en évidence des complexes de force très différente, les plus stables dans l'ultra-violet en solution diluée, les moins stables par l'apparition d'une coloration en solution concentrée.

A - Preuves de l'existence

Dans le visible, nous avons considéré comme une preuve valable d'existence l'apparition d'une coloration spécifique. Dans l'ultra-violet et en fluorescence, le problème est plus compliqué. En effet, de

été

nombreuses solutions de sels sont acides et il nous a souvent/impossible de les tamponner sans en précipiter les constituants. Dans ces conditions, nous avons donc dû prendre en considération l'acidité de la solution et l'existence de caractères suffisamment différents de ceux de l'ion bathophénanthroline pour répondre à la question de l'existence de complexes. Ceci pose parfois des problèmes, notamment dans l'U.V. où les spectres sont extrêmement voisins. Dans la plupart des cas, toutefois, nous n'avons pas rencontré de difficultés importantes. Mais, pour quelques métaux, la question s'est révélée beaucoup plus délicate à trancher et, finalement, seule une étude détaillée des données expérimentales nous a permis d'apporter une réponse valable.

B - Etude de la stabilité

a) Courbe de variation : densité optique = f (concentration)

Pour préciser la stabilité, on peut suivre la formation d'un complexe par la variation de l'intensité d'absorption à une longueur d'onde caractéristique du corps formé : par exemple, l'augmentation de densité optique dans l'U.V. au maximum correspondant au complexe (vers 280 nm). C'est une méthode identique à celle que nous avons employée pour la détermination du pK_a de l'acide : il existe toutefois une différence notable car les complexes de la bathophénanthroline sont souvent plurimoléculaires, de la forme $[(\text{bathophén})_n \text{ Me}]$, comme nous les montrerons plus loin. D'autre part, les propriétés spectrales des complexes successifs sont très voisines. Par suite, la variation de densité optique correspond à l'apparition de plusieurs corps en solution et le point obtenu pour la demi variation ne correspond pas forcément à l'égalité de concentration entre deux formes. Il est donc impossible de le relier à une valeur constante. Seuls, quelques cas bien précis où nous n'aurons que deux espèces en solution nous permettront de proposer des valeurs de pK . Toutefois, cette méthode peut nous donner une idée approximative de la stabilité des

complexes en tenant compte du début et de la fin de la variation. En effet, à concentration égale en agent complexant, la stabilité sera d'autant plus grande que la réaction se produira pour une concentration plus faible en ion métallique. Cette méthode répond donc au but que nous nous sommes fixé dans un premier temps sur le classement des complexes par ordre de stabilité.

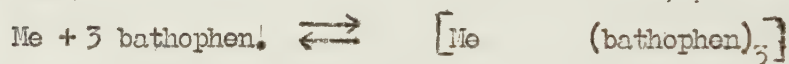
b) Fonction de formation

Nous avons également employé la méthode de la "fonction de formation" de BJERRUM (16) pour essayer de résoudre quelques problèmes précis.

Dans la réaction générale $A + n B \rightleftharpoons C$

cette fonction de formation $\bar{n}$ représente le nombre moyen de particules de B fixé par équivalent de A introduit, nombre qui varie, selon les concentrations respectives des constituants de 0 à n, coordination maximale.

Dans le cas de la bathophénanthroline, en prenant pour exemple un métal Me fixant par coordination 3 molécules du ligand selon la réaction :



la fonction de formation $\bar{n}$ variera de 0 à 3 selon la quantité respective de bathophénanthroline libre et des complexes $Me (\text{bathophen})$ $(\text{bathophen})_2$ $[Me (\text{bathophen})_3]$ présents en solution.

La valeur de $\bar{n}$ est donnée par la formule

$$n = \frac{1 Me (\text{bathophen}) + 2 1 Me (\text{bathophen})_2 + 3 1 Me (\text{bathophen})_3}{Me_L + 1 Me (\text{bathophen}) + 1 Me (\text{bathophen})_2 + 1 Me (\text{bathophen})_3} \quad (1)$$

où Me_L représente la quantité de métal libre. On peut l'obtenir plus

facilement à partir de la formule :

$$\bar{n} = \frac{(\text{bathophen})_t - (\text{bathophen})_L}{(\text{Me})_t}$$

où les indices t se rapportent à la concentration totale et L à la concentration du corps à l'état libre. Les quantités $(\text{Me})_t$ et $(\text{bathophen})_t$ étant fixées par la constitution de la solution, il suffit de déterminer la quantité de bathophénanthroline libre pour obtenir la valeur de $\bar{n}$ correspondante.

Or, il est possible de suivre la disparition de la bathophénanthroline libre en travaillant à 250 nm : la réaction de complexation s'accompagne en effet d'une diminution de la densité optique à 234 nm et d'un déplacement du pic à 275 nm qui se conjuguent pour amener une forte diminution de l'absorption à 250 nm. On peut donc, à partir des données expérimentales, arriver à calculer la quantité de produit non complexé et par suite la valeur de $\bar{n}$. Signalons toutefois que cette technique ne permet pas de suivre des variations considérables de concentration : le rapport entre les concentrations limites accessibles ne dépasse pas 100, ce qui restreint la portée de la méthode de BJERRUM dans ce cas précis.

Pourtant, la fonction de formation présente un avantage important. En effet, en traçant la courbe :

$$p(\text{bathophen})_L = f(\bar{n})$$

(avec $p(\text{bathophen})_L$ = cologarithme de $(\text{bathophen})_L$, par analogie avec pH) on peut obtenir les pK_a avec une bonne approximation, bien meilleure qu'en travaillant en fonction des concentrations. En effet, ce dernier mode d'expression ne rend pas compte des différentes espèces en solution alors que la fonction met en valeur le rôle joué par les dérivés présents.

Pour $\bar{n} = 1$, c'est le dérivé $[\text{Me (bathophen)}]$ qui existe en majorité alors que pour $\bar{n} = 2$, c'est surtout $[\text{Me (bathophen)}_2]$ qui domine. C'est donc pour $\bar{n} = 1,5$ qu'on aura avec une assez bonne approximation $[\text{Me (bathophen)}] = [\text{Me (bathophen)}_2]$ et par suite on pourra prendre comme valeur approchée de pK_a la valeur de $p(\text{bathophen})_L$ correspondante.

On peut ensuite, bien entendu, à partir de ces valeurs approchées et par la méthode des approximations successives, calculer les valeurs exactes de K d'après la formule (1) en tenant compte que :

$$[\text{Me (bathophen)}] = k_1 \cdot [\text{Me}] \cdot [\text{bathophen}]_L$$

$$[\text{Me (bathophen)}_2] = k_2 \cdot [\text{Me (bathophen)}] \cdot [\text{bathophen}]_L \text{ etc}$$

Cette méthode est d'emploi très général dans l'étude des complexes (20, 36, 38, 97). Elle a d'ailleurs été utilisée pour l'étude de complexes de l'orthophénanthroline (par exemple 6, 93).

C - Composition des complexes

a) Méthode de JOB

Pour connaître la composition d'un complexe, on peut employer la méthode de JOB (100) déjà ancienne, mais qui n'a reçu de nombreuses applications que depuis 30 ans environ (38 - 197). Dans cette technique, on met en présence le métal à étudier et l'agent complexant en gardant constante la concentration molaire totale et en faisant varier la teneur relative des deux constituants. En mesurant la densité optique obtenue à une longueur d'onde caractéristique du complexe (par exemple solution renfermant de la bathophénanthroline et un complexe coloré correspondant à un métal qui ne l'est pas) ou bien en corrigeant les résultats pour tenir compte d'une absorption éventuelle du métal, on peut tracer la courbe donnant la densité optique due au complexe en fonction du pourcentage relatif des deux constituants.

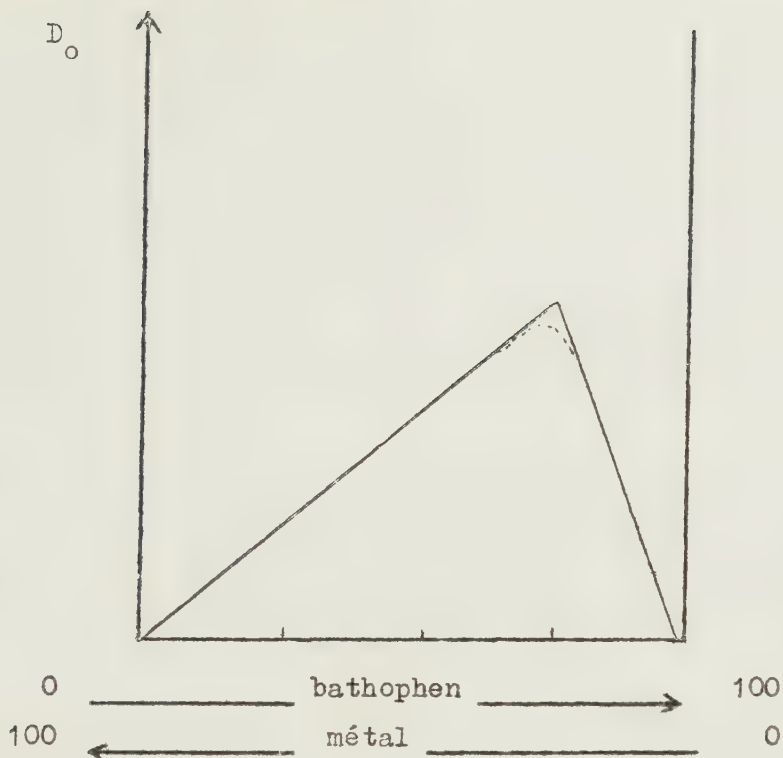


Fig. 1 $[\text{Me}(\text{bathophen})_3]$

Cette courbe passe par un maximum. En effet, en présence d'un excès de bathophénanthroline, la coloration est proportionnelle à la concentration en métal. En présence d'un excès de métal, la coloration augmente avec la quantité de bathophénanthroline. Lorsque la complexe est très stable, les deux courbes obtenues sont des droites qui se coupent en un point donnant la composition théorique du complexe par le rapport du pourcentage des deux corps existant en solution.

En effet, ce point correspond à la densité optique maximum; à droite comme à gauche de ce point, l'existence d'une quantité moindre de complexe (que traduit la densité optique inférieure obtenue) montre qu'un des deux constituants est en quantité insuffisante pour complexer l'autre qui lui, est en excès. La densité optique est donc maximum lorsque les constituants sont en proportion stoechiométrique. Ceci se démontre d'ailleurs mathématiquement; nous renvoyons pour cette démonstration à des ouvrages classiques (38.197).

Lorsque le complexe n'est pas très stable, il faut un excès d'un des constituants pour obtenir la réaction complète de l'autre. La courbe obtenue n'est alors confondue qu'aux extrémités avec la courbe précédente. Par contre, au point maximum, comme aucun constituant n'est en excès, la formation du complexe n'est pas complète et la densité optique obtenue est inférieure à la théorie (cf. fig. 1, courbe en pointillé). L'étude mathématique des courbes obtenues permet d'ailleurs de relier la constante de stabilité du complexe au rapport de ces deux densités optiques (38 - 197).

Il faut, bien entendu, qu'un seul des complexes susceptibles d'être formés, soit coloré pour pouvoir employer sans équivoque cette méthode. Si ce n'est pas le cas, comme nous en verrons un exemple, le problème est plus délicat et les résultats doivent bien entendu être interprétés avec prudence.

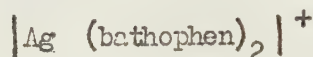
A titre d'exemple, nous donnons les chiffres obtenus pour l'argent.

ml $\text{AgNO}_3 10^{-2}\text{M}$	0,9	1	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
ml bathophen. 10^{-2}M	2,7	2,6	2,5	2,4	2,2	2,0	1,8	1,6
méthanol qsp	$\longleftrightarrow$ 10 ml $\longrightarrow$							
rapport bathophen/métal	3	2,6	2,28	2	1,57	1,25	1	0,8
densité optique 400 mμ	0,195	0,205	0,230	0,250	0,210	0,170	0,145	0,125

La somme $[\text{bathophénanthroline}] + [\text{AgNO}_3]$ est bien constante.

Dans ces conditions, le maximum de densité optique est obtenu pour un rapport bathophénanthroline/métal égal à 2.

Le complexe renferme donc deux molécules d'agent complexant par atome métallique et est de la forme :



b) Méthode des rapports molaires

On peut également opérer à une concentration fixe en métal et faire varier la concentration en agent complexant. Si le complexe est stable, la

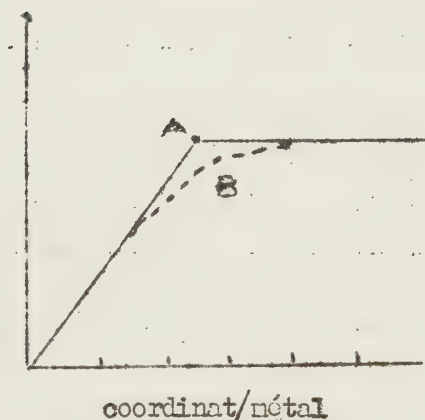


fig. 2

réaction est complète lorsque le rapport des concentrations molaires correspond à la composition théorique. Par conséquent, en travaillant à une longueur d'onde caractéristique du complexe, la densité optique croît jusqu'à ce qu'en solution, ce rapport soit obtenu. Un excès d'agent complexant ne fait plus varier l'absorption puisque le métal est alors entièrement complexé (fig. 2 courbe A). Si le complexe

est peu stable, le problème est plus délicat, car il faut un excès du ligand pour arriver au même résultat (fig. 2 courbe B).

Le point caractéristique est alors obtenu par l'intersection des tangentes à l'origine et à la portion de courbe linéaire obtenue en présence d'un excès du ligand. Cette méthode présente toutefois une grande incertitude lorsque le complexe est très instable.

D - Etude cinétique

On peut étudier également la stabilité du complexe dans le temps en enregistrant la densité optique obtenue à une longueur d'onde caractéristique pendant une certaine période.

La courbe obtenue permet d'apprécier l'importance relative des cinétiques de formation et de décomposition. Il nous a paru nécessaire d'effectuer cette étude aussi souvent que possible, notamment avant détermination de coefficient d'extinction ou de constante de stabilité.

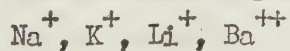
Pour cela, nous avons préparé le complexe et, aussitôt la réaction, enregistré la variation de l'absorption pour suivre l'apparition ou la disparition de la coloration.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La méthode que nous avons utilisée nous a permis de classer les ions étudiés en 5 groupes selon les critères évoqués précédemment. Dans les 4 premiers, les caractéristiques sont suffisamment nettes pour qu'il n'existe pas de problèmes sur les conclusions à tirer des résultats obtenus. Par contre, nous avons rassemblé dans le 5ème différents ions pour lesquels l'analyse est beaucoup plus délicate.

Voici ces différents groupes :

1°) Ions ne donnant pas de complexes avec la bathophénanthroline :



2°) Ions donnant des complexes très peu stables : Mn^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++}

3°) Ions dont les complexes sont moyennement stables : Mn^{++} , Pb^{++}

4°) Ions dont les complexes sont stables ou très stables : Cd^{++} , Ag^+ , Zn^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Fe^{++}

- 5°) Dans ce groupe, on trouve des ions dont les solutions sont acides et dont les spectres U.V. sont très voisins de celui de l'ion bathophénanthroline. Le problème même de l'existence de leurs complexes est donc difficile à trancher. On y retrouve :
- Al^{+++} , Sb^{+++} , Sn^{++} , Cr^{+++} , Hg^{++}

A - Métaux ne donnant pas de complexe avec la bathophénanthroline

Avec des solutions fortement concentrées ($LiSO_4$ et $LiNO_3$ saturés, $NaCl$ $5 \cdot 10^{-2} M$, KCl $10^{-2} M$) nous n'avons pu noter pour les métaux alcalins qu'une très faible variation dans le spectre U.V. aussi bien après 3 h à 18° qu'après 18 h à 37° . Ces ions, d'autre part, ne modifient en rien la fluorescence de la bathophénanthroline et ne donnent pas de coloration. On peut donc conclure à l'absence de réaction.

Il en est de même pour le baryum; sauf en ce qui concerne la fluorescence où une légère augmentation, peu caractéristique, peut traduire l'existence d'une très faible interaction.

B - Métaux donnant des complexes peu stables

a) Avec le strontium en solution $10^{-2} M$, voisine de la saturation, on note une modification du pic situé à 272 nm avec diminution de l'absorption à cette longueur d'onde en même temps qu'apparaît vers 295 nm un épaississement, signe précurseur de la formation d'un pic situé vers 280 nm.

On peut donc conclure à la formation d'un composé provenant de la réaction entre les deux corps mis en présence. Ceci se trouve confirmé par une légère augmentation de l'émission de fluorescence à 380 nm. Toutefois, cette réaction n'est que partielle comme le prouve la modification peu marquée du spectre U.V. malgré la variation importante de la concentration du métal.

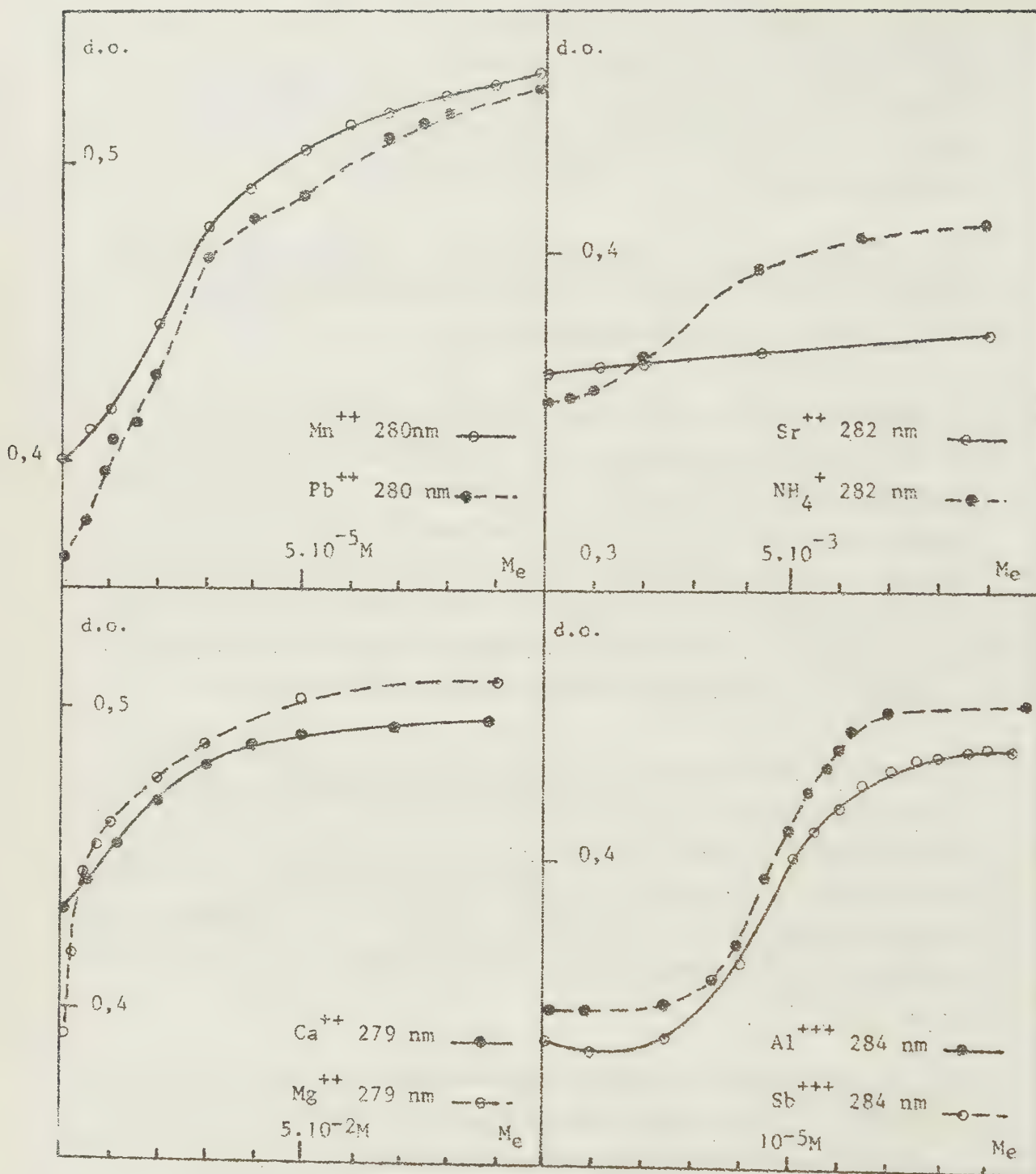
b) Avec l'ammonium, comme pour le calcium et le magnésium, les signes caractéristiques de la formation d'un complexe sont beaucoup plus nets : diminution de l'absorption à 234, 250 et 272 nm avec augmentation corrélative à 279 nm (Ca^{++} , Mg^{++}) ou 282 nm (NH_4^+). Nous avons d'autre part, vérifié que les solutions obtenues étaient bien alcalines.

Nous pouvons donc conclure sans ambiguïté à la formation d'un complexe, d'autant que, par ailleurs, le calcium et le magnésium font augmenter la fluorescence de la bathophénanthroline.

Cependant, pour l'ion NH_4^+ , même en solution saturée (solution 10^{-2}M) il est impossible de complexer toute la bathophénanthroline présente : lorsqu'on étudie la variation de l'absorption à 282 nm en fonction de la concentration en ion NH_4^+ , la courbe ne présente aucun palier ce qui suppose que la transformation n'est pas complète même en solution saturée. Il est donc difficile de préciser avec exactitude la longueur d'onde du maximum d'absorption (282 nm) et impossible d'avoir une valeur, même approximative du coefficient d'extinction molaire correspondant.

Par contre, avec le calcium comme avec le magnésium, il est presque possible d'arriver à la complexation totale de la bathophénanthroline : tout d'abord, par suite de la solubilité plus importante des sels dans le méthanol, ce qui permet d'atteindre à des concentrations plus élevées. Mais aussi, par suite de la stabilité plus grande des complexes, d'où il résulte que la transformation est presque terminée pour une concentration égale à $9 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

On voit donc qu'on a ici à faire à un complexe très instable avec le strontium et assez instable dans le cas de l'ammonium. Par contre, la stabilité quoiqu'encore faible est plus nette avec le calcium et le magnésium puisque le maximum de variation semble obtenu pour des concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-2}M . Il est vraisemblable que, vu



BATHOPHENANTHROLINE = STABILITE DES COMPLEXES

l'excès d'ion métallique nécessaire pour former les complexes, ceux-ci ne renferment qu'une molécule de bathophénanthroline par ion métallique.

Dans ces conditions, on peut déterminer graphiquement la constante de dissociation d'après le point de demi variation pour ces deux métaux. On trouve :

pour Mg^{++}	$K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$	$pk_1 = 2,15$
pour Ca^{++}	$K_1 = 10^{-2}$	$pk_1 = 2.$

C - Complexes moyennement stables

Nous avons regroupé ici les complexes pour lesquels la courbe donnant la variation de densité optique au maximum d'absorption dans l'U.V. en fonction de la concentration, subit une variation importante pour des concentrations en ions comprises entre 10^{-5} et $10^{-4}M$. C'est le cas du plomb, du manganèse pour lesquels les solutions obtenues sont suffisamment alcalines pour permettre la complexation. Là encore, la concentration en ion étant supérieure à celle de l'agent complexant, il est vraisemblable que le complexe formé existe essentiellement sous une forme ne renfermant qu'une molécule du ligand. Mais, il n'est pas exclu, que même pour cette concentration en bathophénanthroline ($10^{-5}M$) on puisse rencontrer des complexes pluri-moléculaires car la complexation commence pour une concentration en sel inférieure à $10^{-5}M$.

Le complexe obtenu avec Mn^{++} étant coloré en solution concentrée - ce qui fournit une preuve supplémentaire de son existence - nous en avons profité pour déterminer sa composition par la méthode de JOB : il renferme trois molécules de bathophénanthroline par ion métallique et est donc de la forme :



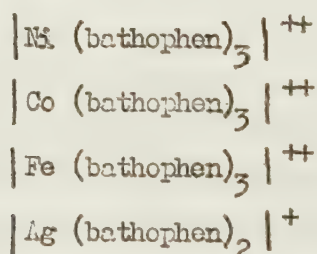
La forme de la courbe obtenue selon la méthode de JOB confirme par ailleurs les résultats obtenus dans l'U.V. : il s'agit d'un complexe moyennement stable.

Nous avons testé également la stabilité dans le temps du dérivé formé en suivant la variation de densité optique à 400 nm : elle est négligeable en 20 minutes. Il s'agit donc d'un complexe dont la cinétique de formation possède une vitesse élevée et dont la décomposition est très lente.

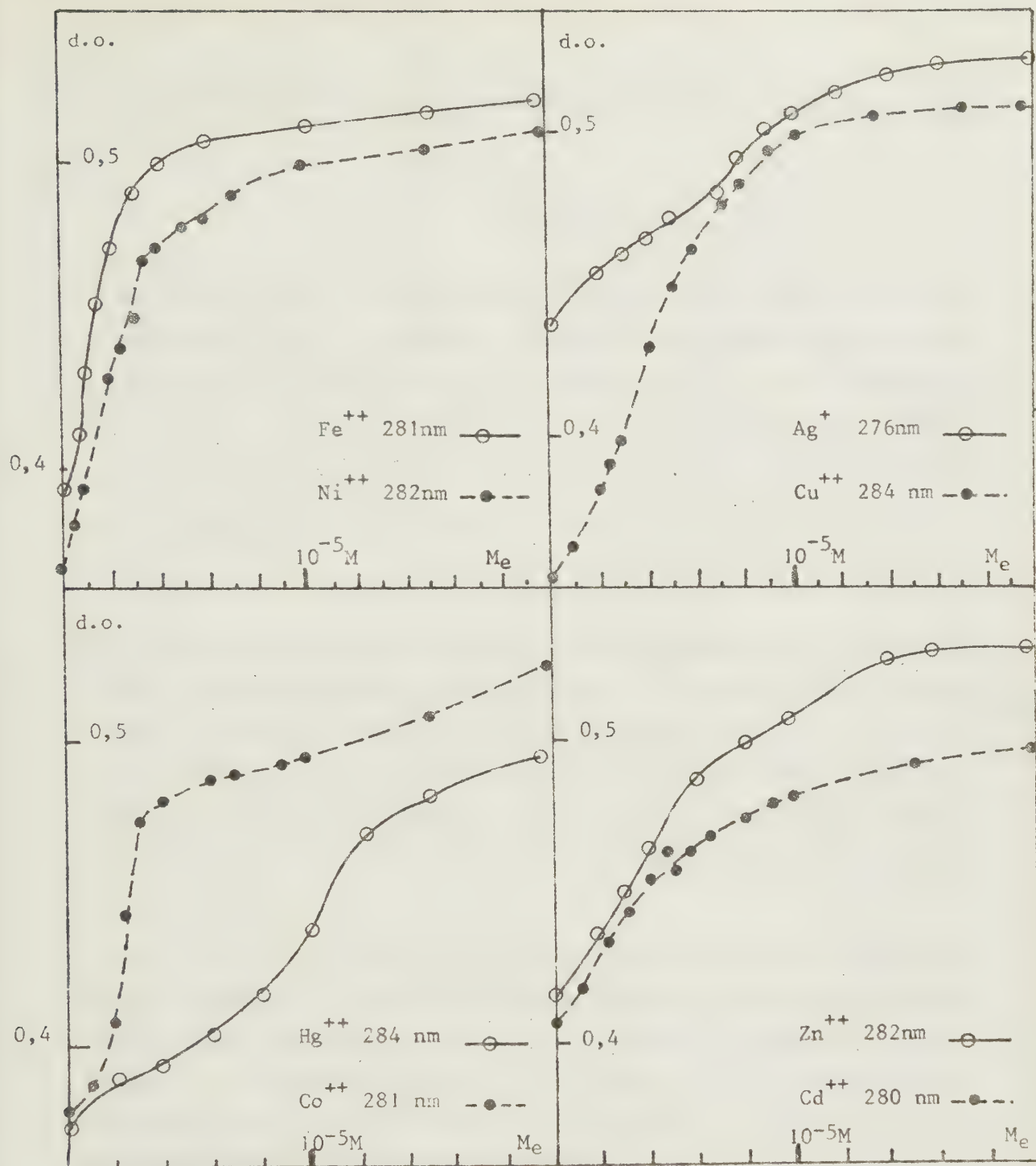
D - Complexes stables de la bathophénanthroline

Nous avons regroupé ici les complexes dont la formation, lors de l'étude dans l'U.V. est presque ou complètement terminée pour une concentration en sel égale à celle de la bathophénanthroline, c'est-à-dire pour $10^{-5}M$. Il s'agit donc là de complexes très stables renfermant vraisemblablement plusieurs molécules de bathophénanthroline par ion métallique. Selon la concentration en sel donnant pratiquement la fin de la variation, on peut les classer dans l'ordre suivant de stabilité : $Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++} > Zn^{++}, Cd^{++} > Ag^+, Cu^{++}$.

A l'exception du zinc et du cadmium, leurs complexes sont colorés. Nous avons donc pu déterminer leur composition selon la méthode de JOB. C'est ainsi que nous avons trouvé les compositions suivantes :

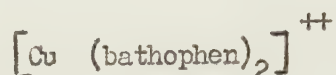


En ce concerne Cu^{++} , la méthode de JOB donne des résultats valables pour le complexe vert lorsqu'on effectue les mesures à 690nm : on obtient bien



BATHOPHENANTHROLINE = STABILITE DES COMPLEXES

une formule correspondant à deux molécules de bathophénanthroline par ion métallique



Pour le complexe jaune, en effectuant les mesures à 470 nm, la même méthode donne des résultats difficiles à interpréter car les valeurs trouvées sont faussées par la superposition des colorations dues aux deux formes qui coexistent en solution. Le complexe vert possède en effet une absorption faible mais non négligeable dans cette région, ce qui suffit à perturber les mesures. D'autre part, il semble nécessaire d'avoir un gros excès de bathophénanthroline pour obtenir la transformation de tout le complexe à deux molécules en dérivé jaune.

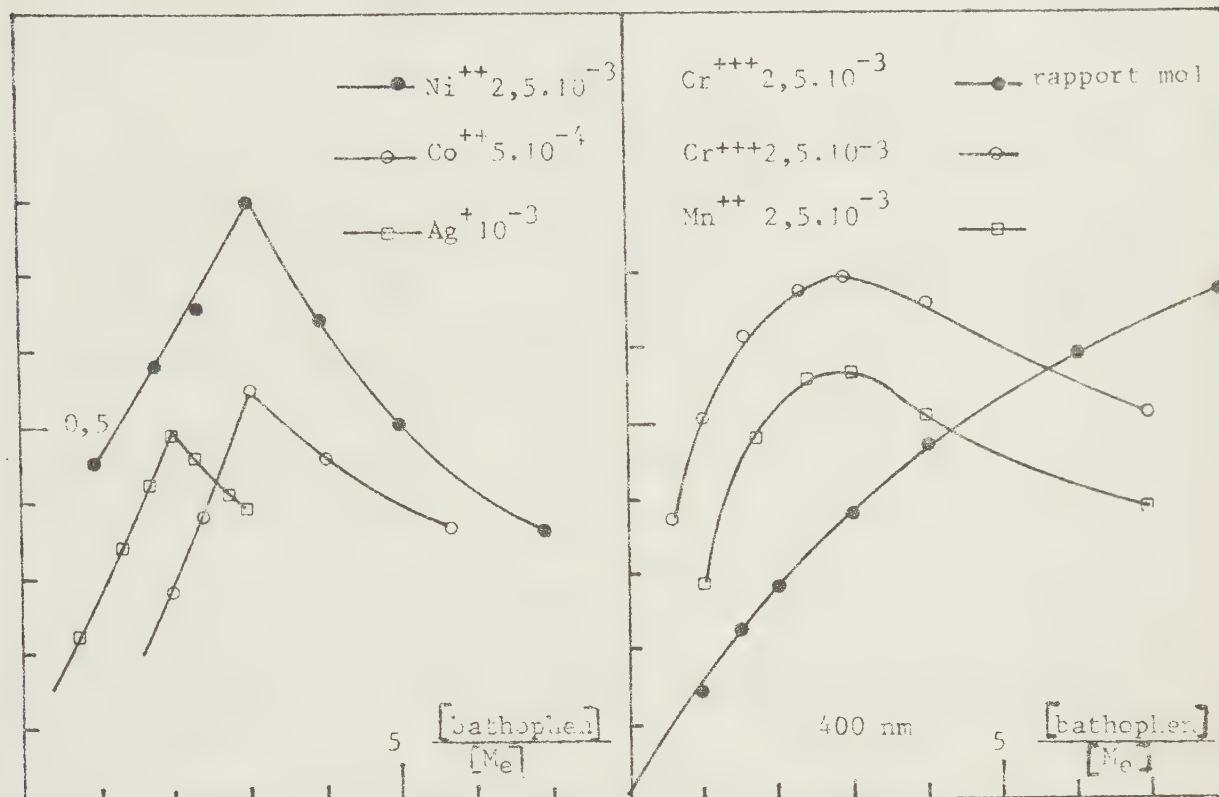
Il semble logique cependant de penser que le complexe formé renferme trois molécules. A noter que pour un rapport bathophénanthroline/métal égal à 1 ou 1,5, on n'a en solution que la forme vert émeraude. Mais, dès que le rapport atteint 2, la forme à trois molécules apparaît et augmente ensuite régulièrement en même temps que diminue la proportion de complexe à deux molécules qui cependant existe encore à l'état de traces pour un rapport égal à 9.

L'existence de ce complexe coloré en jaune apporte une explication à la discordance trouvée par PFLAUM et BRANDT (160) entre la méthode potentiométrique (complexe à 3 molécules) et la méthode spectroscopique (complexe à 2 molécules) en ce qui concerne l'orthophénanthroline. Pour ce corps, en milieu aqueux, le complexe à 3 molécules formé est incolore alors que pour la bathophénanthroline dans le méthanol, la preuve de l'existence de ce complexe est fournie par la coloration jaune.

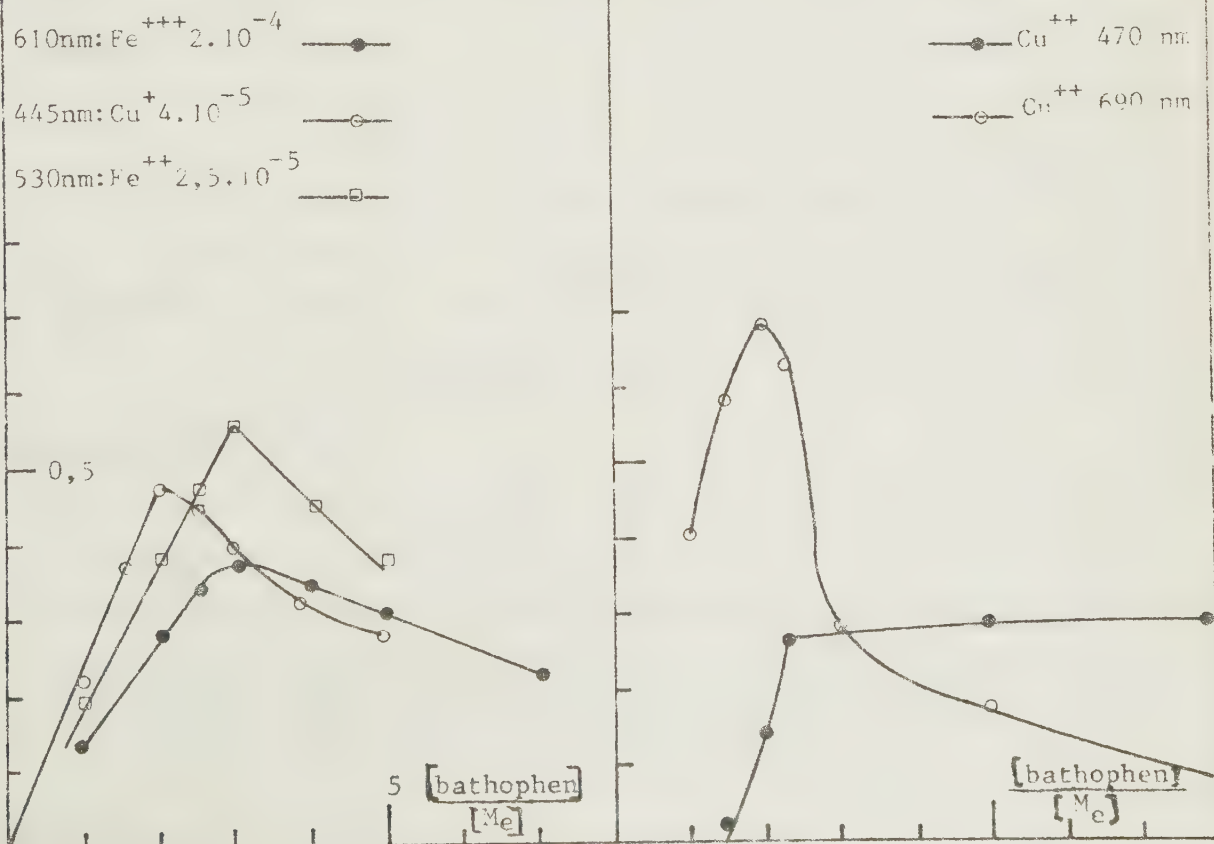
Par ailleurs, nous avons pu, par la méthode de JOB aborder l'étude de complexes que nous n'avions pu entreprendre dans l'U.V., à propos de dérivés proches de ceux que nous venons d'envisager. Il s'agit tout d'abord

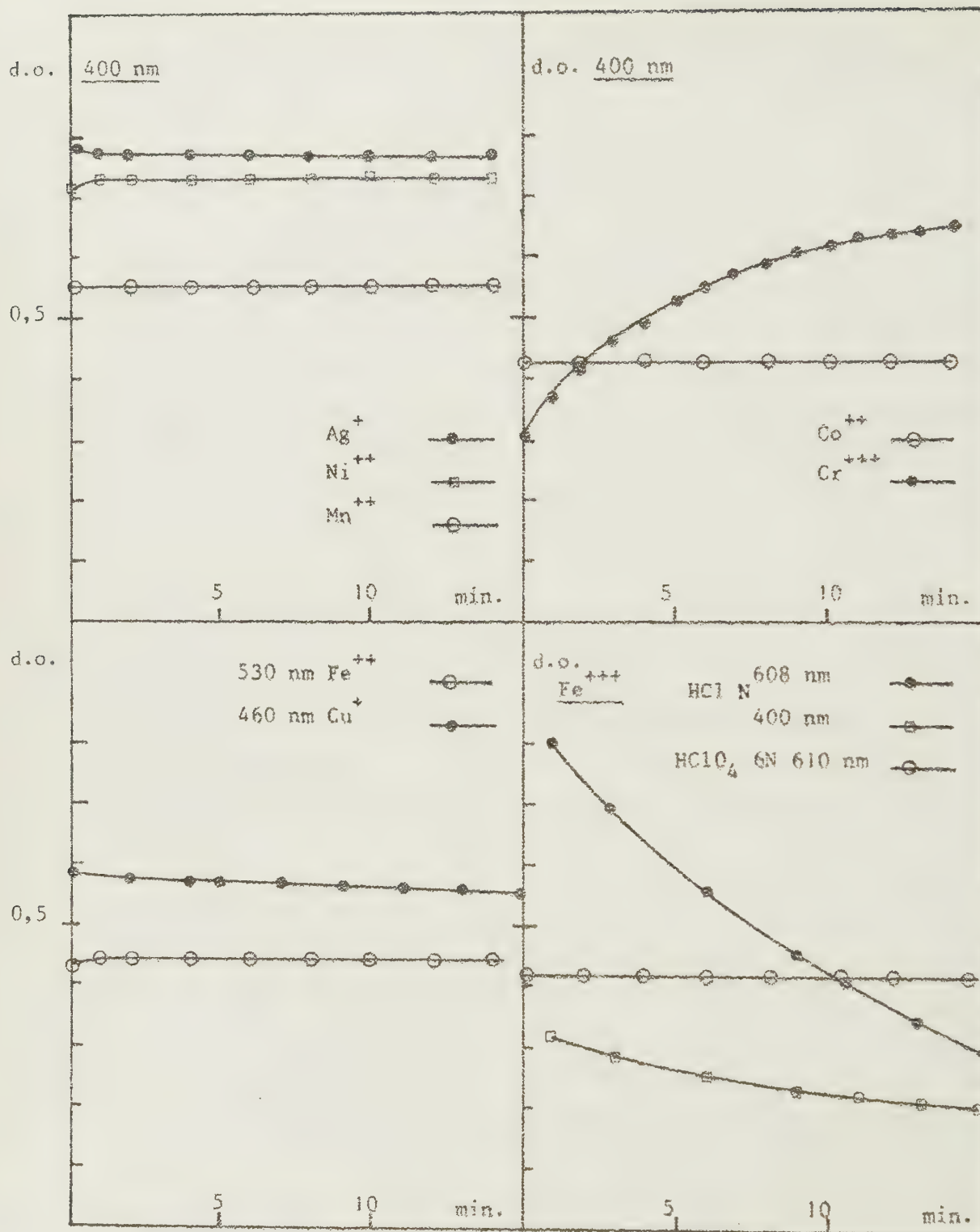
COMPOSITION DES COMPLEXES : METHODE DE JOB ET RAPPORT MOLAIRE

d.o.
400nm



d.o.





COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE - ETUDE CINETIQUE

du complexe obtenu avec Fe^{+++} , préparé en milieu acide en oxydant par Ce^{++++} le complexe de Fe^{++} . Le complexe vert formé contient 3 molécules :



ce qui n'est pas étonnant car dérivant d'un complexe qui en renferme le même nombre. La forme de la courbe laisse par ailleurs prévoir une constante de stabilité assez élevée. Par contre, nous n'avons pas déterminé la composition du complexe jaune qui apparaît peu à peu par transformation du complexe précédent.

Quant au complexe obtenu par réaction avec Cu^+ il renferme deux molécules de bathophénanthroline.



D'après la forme de la courbe obtenue, il s'agit également d'un complexe stable.

Nous avons également étudié la stabilité dans le temps des différents complexes. Nous avons pu constater que pour la plupart (Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Ag^+ , Cu^{++}) la formation est instantanée et qu'il ne se produit aucune variation de densité optique en 20 minutes. Avec Cu^+ , par contre, la diminution est notable (7 à 8 %) pendant la même période malgré un excès de réducteur. Quant à Fe^{+++} , le phénomène est très rapide puisque dans le même intervalle, les $2/3$ de la coloration ont disparu à 608 nm en milieu HCl ; mais toutefois en milieu HClO_4 l'intensité varie très peu.

E - Complexes indéterminés

Il existe tout un groupe de corps : Hg^{++} , Cr^{+++} , Sn^{++} , Sb^{+++} , Al^{+++} pour lesquels le problème de la formation des complexes est très délicat à résoudre. Il s'agit tout d'abord de métaux donnant des solutions fortement acides ou qui ne se dissolvent qu'en milieu acide. D'autre part, les caractères spectraux obtenus avec ces solutions sont tellement voisins de ceux de l'ion bathophénanthrolineum qu'il est difficile de les différencier.

Enfin, la courbe de variation de densité optique en fonction de la concentration en sel, possède une variation maximum pour des concentrations supérieures à celles de la bathophénanthroline, c'est-à-dire $10^{-4.5}$ M. Il est donc très difficile à priori de conclure à l'existence de complexes. C'est pourquoi, nous allons passer en revue chacun des corps séparément pour essayer d'obtenir une réponse à ce problème.

1°) LE CHROME

Le cas du chrome est très intéressant. Lorsqu'on travaille à une concentration très faible en bathophénanthroline, il semble que la réponse obtenue ne puisse être interprétée comme caractéristique de l'ion Cr^{+++} . Il existe en effet, une similitude très poussée avec l'ion bathophénanthrolinium aussi bien en ce qui concerne le spectre U.V. (superposition pratiquement totale des deux spectres obtenus) que les propriétés de fluorescence (excitation à 380 nm et émission à 440 nm). Cette similitude ainsi que l'acidité très marquée des solutions, incite à croire que la réponse obtenue dépend beaucoup plus de l'acidification que de la présence de l'ion métallique. Cependant, le développement d'une coloration prouve indiscutablement l'existence d'un complexe lorsqu'on travaille en milieu suffisamment concentré en bathophénanthroline.

La méthode de JOB permet de savoir que ce complexe renferme 3 molécules d'agent complexant :



Mais, il s'agit d'un complexe assez peu stable. On peut en donner comme preuves :

- la forme de la courbe obtenue par la méthode de JOB!
- La nécessité d'opérer à une concentration importante en bathophénanthroline pour obtenir une complexation, notable à 10^{-2} M mais nulle à 10^{-5} M.

-- la nécessité d'opérer en présence d'un gros excès de bathophénanthroline pour obtenir la complexation totale d'une solution 10^{-3} M en Cr^{+++} comme le prouve la courbe obtenue selon la méthode des rapports molaires.

D'autre part, la cinétique de formation est lente comme le montre la courbe de variation de densité optique en fonction du temps.

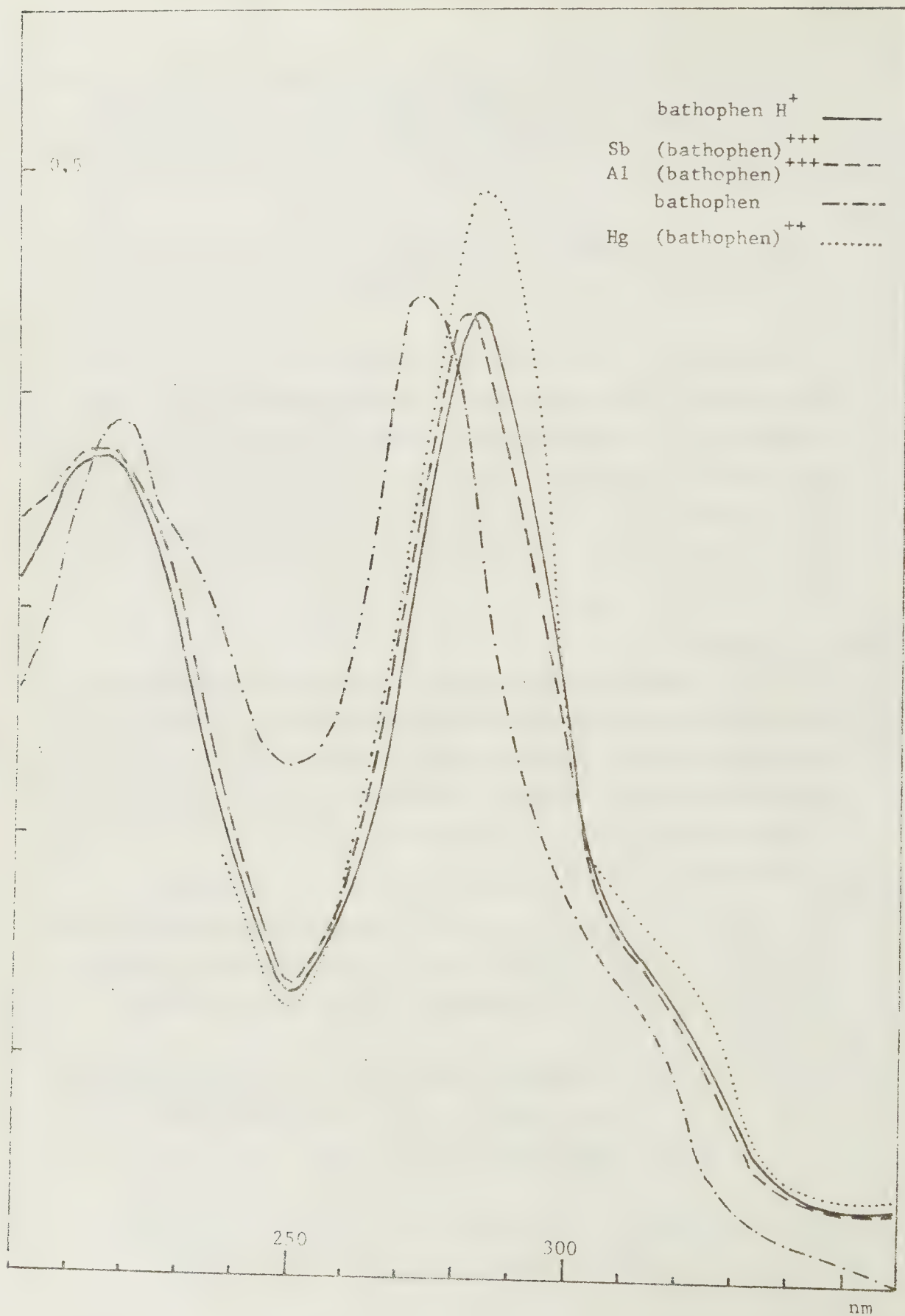
Au total, en tenant compte de l'acidité très forte du milieu où cette détermination a été effectuée, la stabilité apparente faible traduit l'existence d'une stabilité réelle moyenne, vraisemblablement voisine de celle de Mn^{++} . En effet, la différence entre les courbes représentatives de la méthode de JOB obtenues pour ces deux ions peut être attribuée en première approximation à la différence de pH des solutions où elles ont été obtenues.

2°) LE MERCURE

Le spectre obtenu dans l'U.V. pour Hg^{++} présente des similitudes importantes avec celui de l'ion bathophénanthrolinium : maxima très proches (283 et 284 nm), présence d'une absorption à 360 nm. D'autre part, il est impossible de prouver la formation d'un complexe par l'apparition d'une coloration. Enfin, il est nécessaire d'être en milieu très acide pour dissoudre l'ion Hg^{++} .

Ces différents caractères incitent à beaucoup de prudence car ils laissent supposer l'intervention possible de l'acidification. Cependant, différents critères nous permettent d'écarter cette hypothèse. :

-- l'existence d'une densité optique beaucoup plus élevée à 283 nm que pour l'ion bathophénanthrolinium (0,492 contre 0,440).



- l'absence de fluorescence avec excitation à 380 nm
et émission à 440 nm.

Ceci permet d'exclure l'existence de la forme acide de la bathophénanthroline. Par conséquent, en tenant compte de l'acidité très forte des solutions de travail, l'obtention d'un plateau terminal dans la courbe de variation dans l'U.V. pour une concentration en métal inférieure à $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ permet de classer Hg^{++} parmi les ions donnant des complexes stables.

3°) L'ANTIMOINE, L'ALUMINIUM, L'ETAIN

Dans ces cas, l'étude des critères n'a pas permis d'apporter une réponse satisfaisante à la question posée. Par conséquent, nous avons dû effectuer des études plus poussées pour essayer de parvenir à ce résultat. C'est ce que nous allons rapporter maintenant.

ANTIMOINE

Nous avons successivement envisagé deux hypothèses : formation de complexes avec l'antimoine puis influence de l'acidification due à la solution, pour voir si l'une d'elles était susceptible d'expliquer les courbes obtenues.

A - Formation de complexes

Le spectre obtenu par addition de chlorure d'antimoine à une solution de bathophénanthroline 10^{-5} M montre un maximum situé à 282 nm. Dans l'étude préliminaire que nous avons effectuée en traçant la courbe de variation de la densité optique à cette longueur d'onde en fonction de la concentration de l'ion Sb^{+++} , nous avons constaté que le début de la variation se produisait pour une concentration de $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ environ en Sb^{+++} mais que le maximum était atteint pour

une concentration comprise entre 1 et $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$. On peut en conclure que le complexe susceptible d'être formé pour cette concentration en bathophénanthroline (10^{-5}M) est essentiellement un complexe à une molécule d'agent complexant puisque la concentration en métal est supérieure à celle de celui-ci.

Mais il est vraisemblable que dans l'éventualité de l'existence de complexes pour les concentrations en Sb^{+++} inférieures à 10^{-5}M , ceux-ci renferment plusieurs molécules d'agent complexant. C'est pour préciser le rôle éventuel de ces différents complexes que nous avons cherché à tracer une courbe avec la plus grande exactitude possible.

a) nous avons effectué dans les conditions suivantes :

température à 20°C , durée de réaction : 3 heures, plusieurs séries de 25 mesures à la concentration de 10^{-5}M pour la bathophénanthroline et en faisant varier la concentration de SbCl_3 de $2 \cdot 10^{-6}$ à $9 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Nous avons ensuite tracé une courbe type : d.o. (282 nm) = f (conc. SbCl_3), chaque point étant obtenu en effectuant la moyenne de 10 mesures. Nous avons alors calculé pour les différents points de la courbe, la constante de dissociation éventuelle d'un complexe non-bathophénanthroline selon la formule :

$$K_1 = \frac{|\text{bathophénanthroline}|_L \times |\text{Sb}^{+++}|_L}{|\text{Sb} - \text{bathophénanthroline}| -}$$

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

$\text{Sb}^{+++} \times 10^{-6}$	5	8	9	10	10,5	11,5	12	12,5	13	13,5
$K \times 10^{-6}$	69	12,5	4,25	2,8	2	1,24	1,32	1,2	1,01	0,76
$\text{Sb}^{+++} \times 10^{-6}$	14	14,5	15	16	17	18	19	20	30	40
$K \times 10^{-6}$	0,83	1,10	0,84	0,68	0,72	0,76	0,67	0,45	0,74	0,46

On constate que pour les concentrations les plus faibles ($\text{Sb}^{+++} < 10^{-5} \text{M}$) les valeurs obtenues sont élevées mais diminuent régulièrement pour se stabiliser aux concentrations comprises entre $1,15$ et $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

On peut en conclure que pour les faibles concentrations en Sb^{+++} , on observe la formation simultanée de plusieurs complexes à nombre variable de molécules de bathophénanthroline. Au contraire, dès que la concentration en Sb^{+++} excède celle de la bathophénanthroline, le phénomène se régularise, et la valeur de la constante de dissociation aux erreurs expérimentales près, est sensiblement constante. Nous avons effectué la moyenne des 15 valeurs obtenues pour des concentrations en Sb^{+++} supérieures à 10^{-5}M et le résultat obtenu est le suivant :

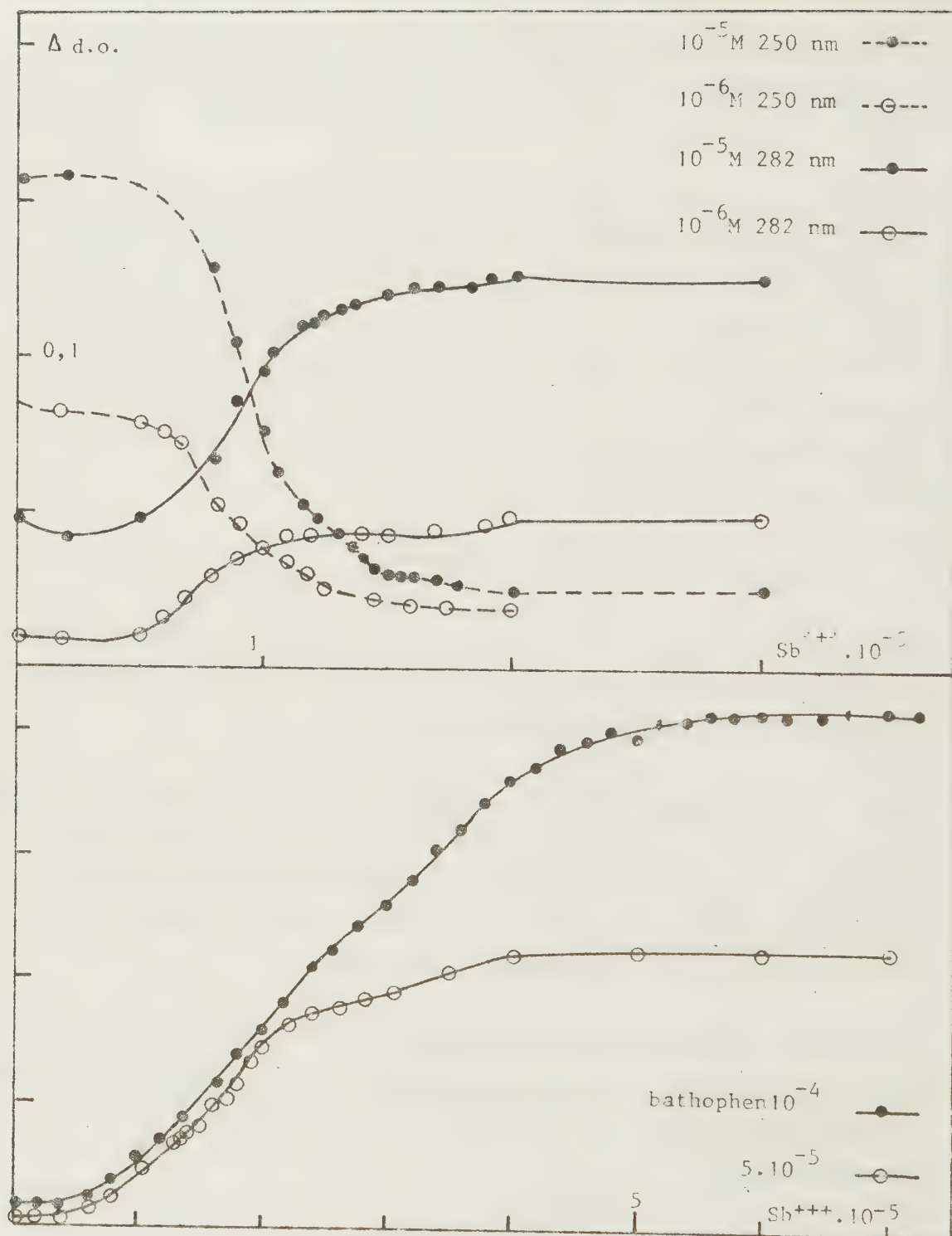
$$K = 0,85 \cdot 10^{-6} \quad \text{ou} \quad \text{p}K_f = 6,07$$

Nous avons également essayé de travailler à 250 nm , car la diminution de l'absorption à cette longueur d'onde permet de déterminer avec précision la quantité de bathophénanthroline complexée.

Nous avons donc tracé la courbe $d.o. (250 \text{ nm}) = f(\text{conc. } \text{SbCl}_3)$ qui s'est révélée posséder des caractéristiques très voisines de celle obtenue à 282 nm , c'est-à-dire essentiellement une variation brusque pour les concentrations en Sb^{+++} inférieures à 10^{-5} suivie d'une diminution marquée de la pente pour les concentrations supérieures.

Il est donc vraisemblable que deux phénomènes se superposent, ce qui confirmerait les calculs de constante effectués à 282 nm , puisque nous avons déterminé deux régions également limitées à la concentration de 10^{-5} M pour l'antimoine.

A partir de ces valeurs, nous avons calculé la fonction $\bar{n}$ et tracé la courbe correspondante. Celle-ci ne nous a rien apporté. En effet,



ETUDE DU COMPLEXE $[\text{Sb}(\text{bathophen})_n]^{+++}$

la concentration insuffisante en bathophénanthroline, étant donnée la faible stabilité des complexes formés, ne permet pas d'arriver à la valeur de 1 pour la fonction $\bar{n}$, ce qui met bien en évidence la nécessité d'un excès d'antimoine pour obtenir une complexation éventuelle.

Donc, au total, de cette expérience nous avons tiré la notion que deux phénomènes coexistent sur une partie de la courbe alors que sur l'autre partie, on se trouve en présence d'un seul phénomène relativement stable. Toutefois, nous n'avons pu préciser l'origine exacte des réactions mises en jeu d'autant que la constante de stabilité établie par rapport à la concentration en antimoine est extrêmement voisine de celle trouvée pour la forme monoacide la bathophénanthroline.

- b) La courbe de variation obtenue à 282 mμ à partir d'une concentration inférieure en bathophénanthroline = $5 \cdot 10^{-6} M$, confirme les résultats précédents.

On observe également une région ($Sb^{+++} < 8 \cdot 10^{-6} M$) où les constantes calculées pour chacun des points ne sont pas les mêmes. Puis, pour une concentration supérieure, la stabilité devient bonne et, compte-tenu de l'imprécision supérieure due à la plus faible variation de densité optique ainsi qu'au fait que la mesure n'a été effectuée qu'une fois, nous avons obtenu une valeur de constante de dissociation suffisamment proche de celle trouvée précédemment pour confirmer nos résultats! (cf. tableau ci-contre).

$$\begin{aligned} &\text{Moyenne des 15 valeurs obtenues pour } Sb^{+++} \gg 9 \cdot 10^{-6} : \\ &K = 2,08 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Mais là encore, il a été impossible d'utiliser la fonction de formation car il est également impossible d'atteindre à une valeur de $\bar{n}$ égale à 1.

N'ayant pu améliorer nos résultats en diminuant la concentration en bathophénanthroline, nous avons alors repris l'expérience en l'augmentant. Nous avons pour cela travaillé successivement à $5 \cdot 10^{-5}$ et $10^{-4} M$.

$Sb \times 10^{-6}$	6	7	8	9	9,5	10	10,5	11	12	12,5	13	13,5	14	14,5	16	17	18	19
$K \times 10^{-6}$	21	13	8,6	3,4	1,6	2,5	1,6	1,1	3,2	1,6	4,1	1,8	1,8	0,85	2,2	1,7	2,6	1,25

$$\text{Bathophen} = 5,10^{-6} \text{ M}$$

— — —

c) Lorsqu'on travaille à une concentration de $5.10^{-5}M$ en bathophénanthroline, il est impossible de déterminer l'absorption à 282 nm car le coefficient d'absorption moléculaire est trop élevé. Nous avons donc travaillé à 250 nm (en utilisant le décaleur d'origine qui permet de lire des densités optiques jusqu'à 1,5) et à 360 nm. La forme des courbes indique clairement que la variation de l'absorption est terminée pour une concentration en antimoine inférieure à celle de la bathophénanthroline.

On se trouve donc en présence de complexes à plusieurs molécules de bathophénanthroline. C'est d'ailleurs ce que prouve l'étude de la fonction de la formation $\bar{n}$ qui dépasse l'unité, montrant ainsi que plusieurs molécules d'agent complexant sont fixées par atome d'antimoine ajouté. On en trouve une preuve supplémentaire dans le fait qu'il est impossible de calculer une constante K_1 selon :

$$K_1 = \frac{[Sb]_L \times [(bathophen)]_L}{[Sb] (bathophen)}$$

(L'indice L indique qu'il s'agit de corps non complexé)

Par contre, il est possible de calculer K_2 selon :

$$K_2 = \frac{[Sb]_L \times [bathophen]_L}{[Sb] (bathophen)_2}$$

Les résultats figurent sur le tableau ci-après. Ils montrent que, compte tenu des erreurs expérimentales propres aux mesures dans l'U.V. et du fait qu'une seule courbe a été tracée, les valeurs obtenues sont relativement constantes pour des concentrations en antimoine telles que

$$10^{-5} < [Sb]^{+++} < 2.10^{-5}M.$$

$Sb \times 10^{-6}$	5	8	10	11	12	13	14	15	16	17
K_2	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$6,7 \cdot 10^{-10}$	$7,15 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$4,35 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$
$Sb \times 10^{-6}$	18	19	20	22	24	26	28	30	35	40
K	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,55 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$8,4 \cdot 10^{-11}$	$1,85 \cdot 10^{-11}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$

Bathophen = $5 \cdot 10^{-5} M$

d) Pour voir s'il était possible de préciser la signification de K_2 nous avons repris l'expérience en augmentant encore la concentration en bathophénanthroline. Nous avons pour cela travaillé à $10^{-4}M$ ce qui toutefois ne permet pas d'effectuer des mesures à 250 nm.

Nous avons donc dû opérer uniquement à 360 nm. La courbe que nous proposons a été obtenue en faisant pour chaque point, la moyenne de 5 mesures. Nous avons pu constater que la transformation est complète pour une concentration molaire en antimoine inférieure à celle de la bathophénanthroline. Nous en avons conclu que le ou les complexes existant devaient être plurimoléculaires. Nous avons alors essayé de calculer K_2 et K_3 donnés par les formules :

$$K_2 = \frac{[Sb]_L \times [bathophénanthroline]_L^2}{[Sb(bathophen)_2]}$$

$$K_3 = \frac{[Sb]_L \times [bathophénanthroline]_L^3}{[Sb(bathophen)_3]}$$

Il n'est pas possible de calculer K_2 pour un certain nombre de points de la courbe, les valeurs calculées de Sb_L étant négatives. Ces points correspondant à des concentrations basses en antimoine (Sb) $< 5 \cdot 10^{-5}M$, on peut considérer qu'il se forme alors un complexe à trois molécules.

Par contre, pour les concentrations supérieures, K_2 prend une valeur sensiblement constante très voisine de 10^{-12} . Les valeurs sont rassemblées dans le tableau ci-contre.

$Sb^{+++} \times 10^{-5}$	4,6	4,8	5	5,2	5,4	5,6	5,8	6	6,2	6,4	6,6	6,8	7	7,2	7,4	7,6	8	8,6
$K_2 \times 10^{-12}$	0,38	1,58	3,39	1,91	2,19	0,85	0,75	1,32	0,85	0,78	2,01	0,98	2,49	0,45	1,29	0,34	0,2	2,2

bathophen = $10^{-4} M$



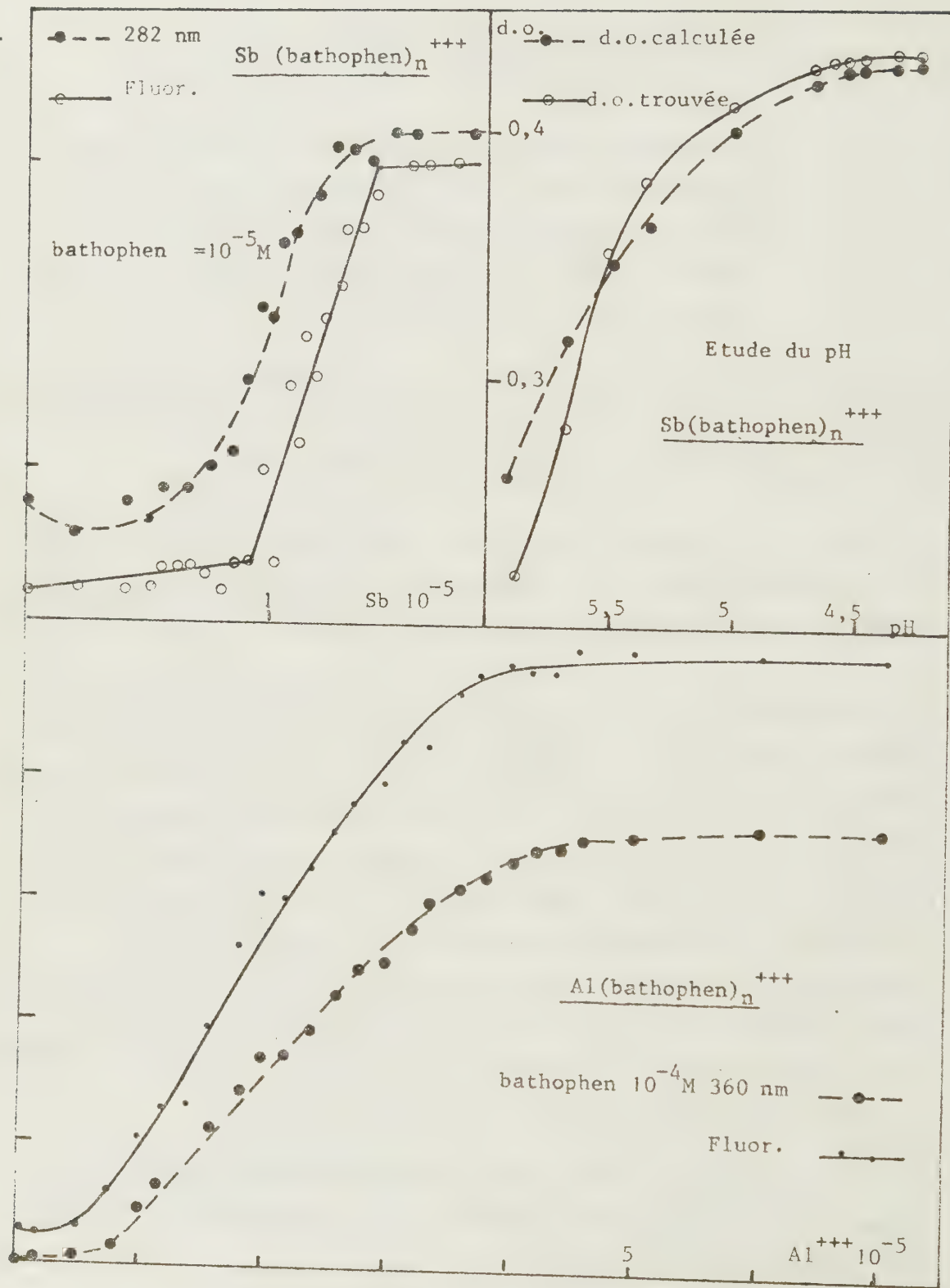
Par contre, pour K_3 les valeurs varient considérablement : de $4,78 \cdot 10^{-11}$ pour $0,4 \cdot 10^{-5}$ à $1,48 \cdot 10^{-16}$ pour $5 \cdot 10^{-5}$.

Il n'est pas possible d'augmenter la concentration en bathophénanthroline de manière suffisamment importante pour obtenir des résultats complémentaires. Aussi, allons-nous effectuer le bilan de ce que nous avons obtenu à différentes concentrations en bathophénanthroline.

- a) tout d'abord, les courbes obtenues sont régulières quoique présentant souvent 1 ou plusieurs inflexions, ce qui tend à prouver que la formation de complexes comporte plusieurs étapes successives.
- b) l'étude de la fonction de formation a montré lorsqu'elle était possible, qu'effectivement, on peut rencontrer des complexes à une ou plusieurs molécules d'agent complexant selon la concentration en bathophénanthroline.
- c) l'étude des constantes K_1 , K_2 et K_3 ne nous a toutefois pas apporté de preuves définitives de ce phénomène. En effet, si pour K_1 on a une valeur assez stable, de l'ordre de 10^{-6} , obtenue à deux concentrations et pour un nombre de déterminations assez élevé, il n'en est plus de même pour K_2 . En effet, pour une concentration en bathophénanthroline égale à $5 \cdot 10^{-5} M$, sa valeur est peu stable, voisine de 10^{-10} , alors qu'à la concentration de $10^{-4} M$ elle est sensiblement constante mais voisine de 10^{-12} . Quant à K_3 , les résultats obtenus varient dans une proportion très importante. Il est donc exclu de déterminer une valeur même approchée pour ces deux constantes, peut être parce que la concentration en bathophénanthroline se trouve être insuffisante.

Donc s'il est possible que des complexes à 1, 2 et 3 molécules de bathophénanthroline existent, nous ne possédons pas de preuves définitives de cette existence.

d.o.
l.



B - Influence du pH

Nous avons alors repris l'étude du phénomène en étudiant le pH des solutions obtenues par addition de SbCl_3 à la bathophénanthroline.

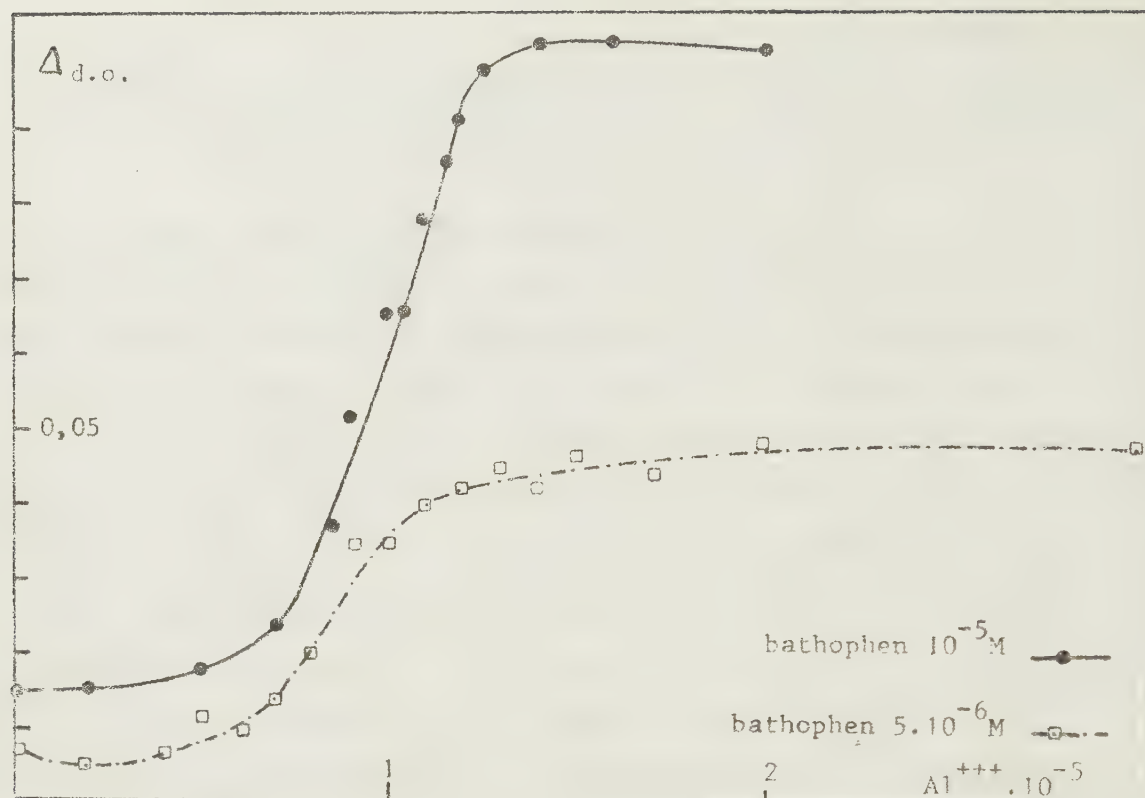
Nous avons pour cela employé le bleu de thymol qui nous a permis de calculer le pH de solutions avec une limite supérieure de 6,5. Puis, en fonction du pH et du pK de la bathophénanthroline, nous avons calculé la densité optique théorique de la solution en supposant qu'aucun complexe ne se forme et que toute la bathophénanthroline est entièrement sous forme basique ou d'ion bathophénanthrolinium. Nous avons ensuite tracé les courbes donnant en fonction du pH des solutions, les densités optiques réelles et théoriques. Or, ces courbes ne se superposent pas exactement. Il en est de même si on compare la courbe de variation de densité optique à 282 nm (prouvant l'existence d'une réaction entre la bathophénanthroline et ce milieu) et l'émission de fluorescence à 440 nm (spécifique de l'ion bathophénanthrolinium). Donc, l'hypothèse de l'acidification de la solution ne semble pas non plus suffire à expliquer le phénomène réel en solution.

Nous avons alors essayé d'opérer en milieu tamponné : expérience délicate car par alcalinisation même légère (pH 6) l'antimoine précipite. Nous avons pu quelquefois obtenir la solubilisation de Sb^{+++} dans des milieux plus alcalins (tampon formiate pH 10 par exemple), mais il n'existe alors aucune variation du spectre U.V. de la bathophénanthroline. Il est vraisemblable que dans ces conditions Sb^{+++} est fortement complexé par le milieu.

C - Conclusion

Donc, il paraît impossible de tirer une conclusion sur l'origine de la variation de l'absorption obtenue dans l'U.V. par addition de Sb^{+++} à une solution de bathophénanthroline.

Il est extrêmement vraisemblable que les différentes réactions invoquées (formation du dérivé acide de la bathophénanthroline et de complexes à 1,2 ou 3 molécules d'agent complexant) coexistent. Comme les modifications du spectre U.V. sont sans doute très voisines, il est impossible de voir quelle part revient à chacun des mécanismes invoqués.



ETUDE DU COMPLEXE $[Al(bathophen)_n]^{+++}$

ALUMINIUM

Devant cet échec, nous avons essayé de voir s'il était possible d'obtenir de meilleurs résultats avec l'aluminium. Nous avons donc étudié la réponse de la bathophénanthroline à différentes concentrations lors de l'addition de chlorure d'aluminium.

L'étude préliminaire effectuée à l'aide d'une solution 10^{-5} M de bathophénanthroline a montré que pour une concentration équivalente en Al^{+++} toute la bathophénanthroline n'était pas complexée.

Nous avons repris le travail à l'aide de solutions respectivement 10^{-6} , $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-5} , 10^{-4} et $2 \cdot 10^{-4}$ M en dressant les courbes montrant la variation de la densité optique de la solution en fonction de la concentration en aluminium. Pour cela, nous avons travaillé à des longueurs d'onde donnant une densité optique convenable soit : à 282 nm pour les solutions $5 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-5} M et à 360 nm pour les solutions 10^{-4} et $2 \cdot 10^{-4}$ M. Chaque fois que cela était possible nous avons mesuré également la densité optique à 250 nm pour essayer de déterminer le nombre de molécules de bathophénanthroline fixé par chaque ion Al^{+++} , par l'étude de la fonction de formation.

Nous avons éliminé les valeurs obtenues pour 10^{-6} car trop entachées d'erreurs. Par contre, les courbes obtenues pour $5 \cdot 10^{-6}$ M sont particulièrement intéressantes car la variation de densité optique se fait essentiellement pour des concentrations en aluminium comprises entre $7 \cdot 10^{-6}$ et $1,5 \cdot 10^{-5}$ M. On peut en déduire essentiellement que le complexe formé ne renferme qu'une molécule de bathophénanthroline. Toutefois, pour les plus faibles concentrations (2 à $8 \cdot 10^{-6}$ en Al^{+++}) les valeurs de constantes décroissent régulièrement prouvant vraisemblablement l'existence simultanée de complexes à 2 et 1 molécule de bathophénanthroline.

Par contre, au-delà de $9 \cdot 10^{-6}$ les valeurs deviennent variables aux erreurs expérimentales près, compréhensibles à ces faibles concentrations. La moyenne des déterminations pour K_1 donne

$$K_1 = 2 \cdot 10^{-6} \quad (1,96 \cdot 10^{-6})$$

Pour les courbes obtenues à la concentration de $10^{-5} M$ et pour les concentrations en aluminium, comprises entre 1,1 et $4 \cdot 10^{-5} M$, nous avons pu de même déterminer K_1 avec la valeur moyenne $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-6}$ (16 mesures).

La moyenne générale pour les 25 points des 2 courbes est de :

$$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-6}$$

Par contre, les valeurs obtenues pour les courbes avec les concentrations de 10^{-4} et $2 \cdot 10^{-4}$ en bathophénanthroline ne nous ont pas permis d'obtenir une valeur acceptable de K_2 . Les valeurs évoluent tout au long de la courbe sans jamais se stabiliser.

Au total, nous retrouvons des résultats voisins de ceux obtenus pour l'antimoine et, qui par conséquent, ne peuvent fournir aucune certitude quant à l'existence réelle des complexes en solution.

Par contre, il existe une preuve évidente de l'influence de l'acidité : il suffit pour cela de comparer l'émission de fluorescence à 440 nm et l'absorption à 360 nm. Les courbes sont exactement superposables, ce qui est nettement en faveur de la transformation totale par acidification. Il semble donc que dans ce cas il n'existe pas de complexe, tout au moins en milieu acide.

ETAIN

Nous ne sommes pas livré à une étude aussi détaillée qu'en ce qui concerne

SbIII et AlIII!

Cependant les courbes de variation de densité optique (à 280 nm) et de fluorescence (à 440 nm) en fonction de la concentration ne semblent pas exactement superposables, ce qui paraît en faveur d'une réaction de complexation stable. Notons, toutefois, qu'avec l'étain bivalent, les mesures peuvent se trouver perturbées par des phénomènes d'oxydo-réduction.

4°) DIVERS ESSAIS DE COMPLEXATION

Nous avons enfin abordé l'étude de la complexation de la bathophénanthroline et de divers ions métalliques.

Avec BiIII, nous avons dû renoncer à l'étude car les sels ne sont solubles qu'en milieu trop acide pour obtenir une réaction.

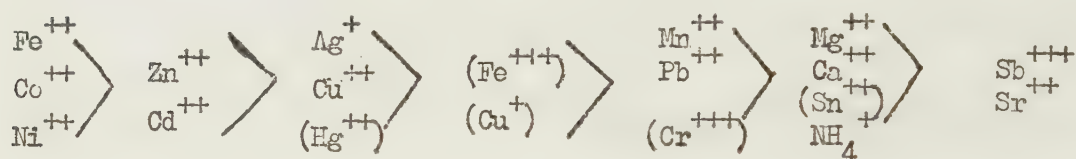
Un certain nombre d'ions moins usuels donnent des réactions colorées avec les phénanthrolines en général. Parmi ceux-ci, le ruthénium bivalent donne effectivement un complexe avec la bathophénanthroline, mais la réaction nécessite un contact prolongé (2 heures) à l'ébullition (28). De même, le molybdène donne un précipité blanc de composition mal connue (82)

Pour notre part, nous avons essayé de faire réagir la bathophénanthroline avec l'ion Pd^{++} ; la solution de chlorure de palladium est nettement décolorée par addition du ligand. Toutefois, nous n'avons pu poursuivre l'étude de ce complexe car l'absence de coloration spécifique comme la forte absorption du sel dans l'U.V. rendent délicates les mesures.

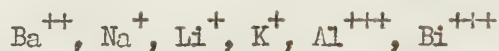
Nous avons également échoué dans la préparation d'un complexe avec Ag^{++} en employant des oxydants énergiques : le dérivé équivalent très coloré a été obtenu avec l'orthophénanthroline!

5°) CONCLUSIONS

Nous allons pouvoir effectuer maintenant le bilan de ces déterminations et tout d'abord, rappeler en les classant par ordre décroissant de stabilité de leurs complexes, les ions réagissant avec la bathophénanthroline :



Rappelons également que les ions suivants ne donnent pas de complexes :



Nous avons fait figurer entre parenthèses les ions dont l'étude nous a posé un problème et dont la position est approximative.

Nous pouvons également rappeler :

- ! les constantes de stabilité obtenues pour Ca^{++} et Mg^{++} , respectivement :

$$\text{p}K_1 = 2 \text{ et } \text{p}K_2 = 2,1.$$

- ! le nombre de molécules de bathophénanthroline fixée par ion :

3 pour : Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Mn^{++} , Cr^{+++}

2 pour : Ag^{+} , Cu^{+}

Pour tester la valeur de nos résultats, il nous a semblé préférable de les comparer avec ceux déjà publiés pour l'orthophénanthroline (24 - 175) et rassemblés par SCHILT (178). Nous en avons groupé quelques exemples significatifs dans le tableau suivant :

ion	Ni ⁺⁺ Tl ⁺⁺⁺	Hg ⁺⁺	Cu ⁺⁺ Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cr ⁺⁺ Fe ⁺⁺⁺	V ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺ Pb ⁺⁺
pK ₃	25	23	21	20	17	15	14	13	10
ion	Ag ⁺								
pK ₂	12								
ion	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺							
pK ₁	1,2	0,7							

Nous retrouvons donc avec une similitude satisfaisante un classement par ordre de stabilité dans les deux séries : les complexes annoncés comme stables avec la bathophénanthroline ont un pK₃ supérieur à 14 avec l'orthophénanthroline, alors que pour les complexes de stabilité moyenne il est voisin de 10. Quant à Mg⁺⁺ et Ca⁺⁺, les pK₁ sont du même ordre de grandeur avec les deux ligands. Les faibles différences sont seulement d'ordre relatif et, le plus souvent explicables. Pour Ag⁺ le complexe ne renferme que deux molécules d'agent complexant, par suite la valeur de pK₂ obtenue dans ces conditions permet de le classer parmi les complexes stables. Pour le chrome, il faut noter que la stabilité du complexe de l'ion bivalent cité pour l'orthophénanthroline, est en général supérieure à celle de CrIII, que nous avons étudié. Pour Hg⁺⁺, la forte acidité des solutions utilisées confère vraisemblablement à cet ion une stabilité apparente inférieure à celle qu'elle est réellement. Quant à Cu⁺⁺, sa position un peu basse dans l'ordre proposé pour la bathophénanthroline peut éventuellement s'interpréter par des considérations stériques, comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre suivant.

Ce classement nous permet donc de placer la bathophénanthroline dans le

groupe des agents complexants polarisables. Ces corps possèdent un dipôle relativement faible mais par contre, renferment des orbitales π . Selon la théorie utilisée pour étudier le comportement des complexes, on les considère comme :

- pouvant créer une hybridation des orbitales d internes conduisant à des liaisons métal-ligand très stables
- imposant un champ cristallin fort, amenant une séparation importante des niveaux d'énergie correspondant aux orbitales d'où résulte une énergie de stabilisation importante
- permettant un recouvrement important des orbitales d de l'ion métallique et des orbitales π^* moléculaires.

Dans tous les cas, il en résulte une stabilité remarquable des complexes formés avec les métaux de transition à orbitales d insaturées. Les autres ions donnent souvent des complexes beaucoup moins stables.

Effectivement, les métaux du groupe A réagissent peu avec la bathophénanthroline. Les ions correspondants, dont l'enveloppe électronique externe $ns^2 + np^6$ est saturée, stable, tendent essentiellement à fournir des complexes électrostatiques avec les corps de faible dimension et de charge (ou de dipôle) importante.

Ils réagissent donc plus avec les dérivés oxygénés qu'avec les corps azotés : l'affinité pour le solvant est donc ici supérieure à celle pour la bathophénanthroline. On ne retrouve effectivement aucun complexe avec Na^+ , K^+ , Li^+ (IA) et Al^{+++} (IIIA). Le groupe II.A donne des complexes faibles qui mettent en évidence l'influence de la dimension de l'ion. L'ordre de stabilité ($Ba^{++} < Sr^{++} < Ca^{++} < Mg^{++}$) est bien inversement proportionnel à la taille des particules.

Avec les métaux du groupe B, les résultats sont moins tranchés. Les ions possédant une couche d externe saturée à 10 électrons fournissent le plus

Souvent

des complexes stables avec les ligands polarisables, par formation de liaison de covalence entre les orbitales d de l'ion et les orbitales π du ligand. C'est bien le cas avec la bathophénanthroline pour :



Lorsque la valence n'est pas maximum ($n-2$) on observe en général des complexes moins forts car la sous-couche s externe donne peu de liaison de covalence. Par suite, la stabilité varie fortement avec :

- 1°) la taille (son augmentation facilite le recouvrement des orbitales)
- 2°) la charge de l'ion (une augmentation de la charge augmente le caractère électrostatique de la liaison, donc accroît l'affinité pour les solvants oxygénés aux dépens de la liaison avec l'azote).

Ceci se trouve vérifié par l'ordre de stabilité que nous avons avancé :



Les métaux de transition, enfin, forment des complexes stables avec les ligands polarisables. Pour les ions divalents, la séquence classique de stabilité ($\text{Mn}^{++} < \text{Fe}^{++} < \text{Co}^{++} < \text{Ni}^{++} < \text{Cu}^{++} > \text{Zn}^{++}$) est altérée avec les diimines aromatiques ($\text{Mn}^{++} < \text{Co}^{++}, \text{Cu}^{++} < \text{Fe}^{++} < \text{Ni}^{++} > \text{Zn}^{++}$).

Ceci résulte

- 1°) Du changement du spin des électrons de Fe^{++} dont l'appariement crée une énergie de stabilisation importante
- 2°) Pour Cu^{++} , d'une diminution de stabilité par empêchement stérique. Nous avons effectivement proposé

l'ordre



Les ions trivalents donnent souvent des complexes moins stables, susceptibles de réagir avec le solvant ou de se polymériser. Nous avons pu le constater avec Fe^{+++} et Cr^{+++} .

Au total, nous pouvons dire que les résultats obtenus avec notre méthode approchée, sont très satisfaisants et ont répondu à notre attente : nous avons pu étudier la réactivité de nombreux ions avec la bathophénanthroline et les classer par ordre de stabilité.

<u>CHAPITRE III</u> ORIGINE DES SPECTRES

Dans les spectres des complexes, on distingue en général trois sortes de transition qui mettent en jeu :

- a) Les électrons non liants du ligand : l'absorption qui en résulte correspond essentiellement à la zone de l'ultra-violet moyen.
- b) Les électrons non liants des ions.
- c) Les électrons liants provenant d'un échange entre les 2 corps.

Pour ces deux derniers groupes, l'absorption concerne les longueurs d'onde situées dans le visible et le proche infra-rouge, ainsi qu'à la limite de l'ultra-violet. C'est elle qui est à l'origine des complexes.

Nous allons maintenant étudier de manière plus précise chacune des régions du spectre que nous venons d'envisager.

I - SPECTRES DANS L'ULTRA-VIOLET MOYEN

Il existe une telle similitude dans l'ultra-violet entre les spectres de la bathophénanthroline, de sa forme acide et de ses complexes qu'il ne peut exister d'équivoque quant à l'origine de l'absorption existant entre 200 et 350 nm : elle provient de transitions électroniques entre orbitales de l'agent complexant dont les états d'énergie se trouvent éventuellement modifiés par la réaction.

De nombreuses études ont été effectuées pour essayer de relier les variations observées dans les spectres de différents ligands à des propriétés des ions réagissant ou des complexes obtenus. SCHWARZENBACH (3) a pu observer par exemple, pour certains complexes ioniques, que longueur d'onde et coefficient d'extinction des maximums pouvaient être reliés à la stabilité des complexes et au potentiel d'ionisation de l'ion. Mais, de nombreux auteurs n'ont pu arriver à de semblables relations, le caractère covalent de la liaison intervenant pour modifier l'ordre régulier pouvant provenir de liaisons du type électrostatique.

Dans le cas du dipyridyle, voisin de l'orthophénanthroline, SCHLAFFER (179) a envisagé le problème sous l'angle électrostatique. Il a dans un premier temps, calculé les états d'énergie possibles en considérant les électrons comme constituant un nuage électronique réparti sur l'ensemble de la molécule (théorie de KUHN). Puis, en tenant compte de la perturbation due au champ créé par l'approche d'un ion portant une charge Ze^+ , il a retrouvé avec une assez bonne concordance le glissement des longueurs d'onde observé dans le spectre. Il s'agit toutefois d'un abord approximatif qui ne rend pas compte des différences observées pour des ions de même charge. Le même problème se pose notamment pour l'orthophénanthroline et certains de ses dérivés (59,96, 195,212) pour lesquels on note des variations impossibles à relier à des données simples telles que la stabilité des complexes (195) ou les propriétés électrostatiques des ions.

Pour notre part, nous avons dressé le tableau figurant page 173 avec les résultats obtenus au chapitre I en classant les ions par ordre décroissant de stabilité. On peut constater que le glissement semble moins fort lorsque la stabilité décroît mais, le nombre d'exceptions est très important. Du point de vue électrostatique, le cas de l'argent peut s'expliquer par la

monovalence de l'ion alors que, pour le proton, l'influence de cette monovalence peut se trouver contrebalancée par son faible encombrement. Mais, il n'existe pas d'explications de ce type pour MgI , $CuII$, $PbII$ par exemple, qui présentent des valeurs anormalement élevées.

N'ayant pu relier le glissement de longueur d'onde à la stabilité, nous avons alors essayé d'opérer un classement en fonction d'une autre caractéristique : le potentiel d'ionisation de l'ion. Nous avons pris pour exemple les ions de la fin de la première série de transition.

$\lambda_{max.}$	Mn^{++}	Fe^{++}	Co^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}	Zn^{++}
	280	281	281	282	283	280
Potentiel *	360	373	393	418	467	414

* Kcal/atome gramme.

λ max!	Ni ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Ag ⁺	H ⁺	Mn ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	NH ₄
	282	281	281	280	280	283	283	276	284	280	283	279	279	280 ?	282 ?
épaulement	320	316	318	316	316	324	322	312	320	314	320	318	318	324 ?	324 ?
absorption 360 nm	+	+	+	0	0	+	+	+	+	0	0	0	0	0	0

L'exemple du zinc prouve bien que les variations ne sont pas dues exclusivement à des critères électrostatiques traduisant l'affinité du cation pour les électrons (charge, rayon ionique, potentiel d'ionisation), mais qu'il faut tenir compte également d'autres propriétés et notamment des possibilités de liaison de covalence, très importantes dans le cas de la bathophénanthroline par suite du volume important de la molécule et des possibilités de recouvrement avec les orbitales des ions métalliques.

A 360 nm, le problème semble plus compliqué. En effet, l'absorption dans cette zone peut provenir :

- 1°) De complexes colorés dont les ions sont eux-mêmes colorés et peuvent absorber à cette longueur d'onde (Ni^{++} , Co^{++} , Cu^{++} , Fe^{++}).
- 2°) De complexes ne présentant pas de coloration dans le visible, correspondant à des ions non colorés (Hg^{++} , H^+) : on peut alors attribuer un rôle important à la molécule organique dans l'origine des transitions d'énergie mises en jeu dans cette région du spectre.

La superposition des deux phénomènes rend donc délicate l'interprétation du spectre.

II - SPECTRES DANS L'ULTRA-VIOLET PROCHE ET DANS LE VISIBLE.

Au-delà de 360 nm, la coloration des complexes met en jeu des transitions électroniques où sont essentiellement impliqués les ions. C'est pourquoi, nous allons envisager deux théories susceptibles d'expliquer l'origine de cette coloration : la théorie du champ cristallin et la théorie du transfert de charge.

A - Théorie du champ cristallin

Elle est basée sur l'existence d'une liaison ionique entre l'ion et l'agent complexant. L'énergie de la liaison peut alors être calculée très simplement d'après la charge des particules et la distance les séparant et donne des valeurs

$$f = \frac{qq'}{r^2}$$

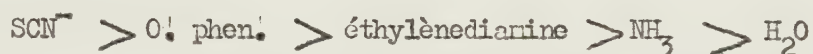
en assez bonne concordance avec la pratique. Toutefois, pour les métaux de transition, les résultats obtenus sont trop bas. C'est pour mieux interpréter ce phénomène que, depuis 1950, de nombreux auteurs ont étudié l'interaction entre l'agent complexant et les orbitales d externes des métaux de transition.

Pour comprendre ce qui se passe, il faut se rappeler que :

- 1°) La différence des orbitales s ou p les 5 orbitales d n'occupent pas un volume équivalent dans l'espace par rapport à 3 axes de coordonnées x, y, z. Ceci tient à leur forme et à leur position (sur ou entre les axes) (cf. schéma).
- 2°) L'approche d'une orbitale par un agent complexant tend à rendre plus difficile l'introduction d'un électron sur cette orbitale, ceci résulte de la répulsion existant entre cet électron et les électrons du ligand (charge négative, dipôle). Il en résulte que le niveau d'énergie de cette orbitale se trouve augmenté.

En dehors de toute influence extérieure, les orbitales d sont dégénérées, c'est-à-dire qu'elles possèdent pratiquement toutes la même énergie et qu'un électron peut se placer sur l'une quelconque de ces 5 orbitales.

Au contraire, dans le cas d'un complexe octaédrique, l'approche de 6 agents complexants le long des axes de symétrie x, y, z fait augmenter l'énergie des orbitales situées sur ces axes (orbitales $e_g = d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$). Par contre, l'énergie des orbitales situées entre les axes (orbitales $t_{2g} = d_{x-y}, d_{x-z}, d_{y-z}$) se trouvera abaissée. Il en résulte donc une séparation des états d'énergie (cf. schéma). La différence d'énergie entre les niveaux dépend du champ cristallin créé par le ligand. On peut classer par exemple par ordre décroissant d'intensité du champ créé :



Notons au passage, que l'influence du champ cristallin se traduit par une stabilisation du complexe : les électrons occupant toujours les niveaux d'énergie les plus bas, l'énergie de l'ensemble se trouve abaissée en fonction de l'importance du glissement des niveaux, conférant par suite une stabilité plus grande à l'ensemble : cette énergie supplémentaire explique dans cette théorie la stabilité anormalement élevée des complexes des métaux de transition.

Réciproquement, les électrons de l'ion exercent une répulsion sur les ligands. Par conséquent, une distribution des électrons ne présentant pas une symétrie sphérique peut amener une distorsion de la structure du complexe. Par exemple, dans le cas du cuivre, les 9 électrons d vont se répartir d'abord sur les orbitales d'énergie les plus basses (6 électrons) les 3 autres occupant le niveau e_g .

Si l'électron non apparié se trouve sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ la répulsion pour le ligand sera moindre sur les axes x et y que sur l'axe z (où il y a 2 électrons) entraînant un raccourcissement des 4 liaisons correspondantes ; il en résulte une transformation de la structure octaédrique en structure tétragonale. C'est le phénomène connu sous le nom de

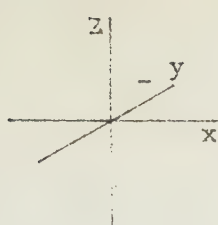
distorsion de JAHN-TELLER. Cette structure est celle obtenue couramment avec les complexes tels que $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{++}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{++}$.

Le phénomène peut se compliquer si plusieurs ligands se trouvent en solution : ceux qui possèdent le plus fort champ cristallin se placent de préférence en x et y, pouvant alors repousser très loin les molécules situées sur l'axe z, aboutissant à la limite à une structure plan carré. C'est le cas pour $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{++}$, $[\text{Cu}(\text{o. phen})_2]^{++}$ et $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{++}$.

Dans ces structures, l'action beaucoup plus faible du ligand sur l'axe z explique une diminution de l'énergie des orbitales concernées par cet axe d'où la transformation des états d'énergie (cf. schéma).

Dans le cas d'un complexe tétraédrique, la répartition des niveaux d'énergie est tout à fait différente puisque les orbitales situées à proximité des ligands - donc d'énergie maximale - sont cette fois les orbitales d_{y-z} , d_{x-z} et d_{x-y} . Par contre, les orbitales situées sur les axes possèdent une énergie beaucoup plus faible (cf. schéma).

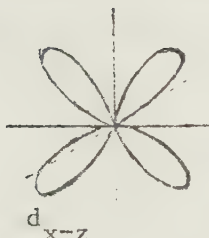
Selon le nombre d'électrons d présents dans l'ion, une ou plusieurs cases quantiques peuvent se trouver libres permettant des transitions électroniques des niveaux inférieurs vers les niveaux supérieurs. Il en résulte une ou plusieurs bandes d'absorption, responsables de la coloration des complexes obtenus avec les métaux de transition. Toutefois, il s'agit de transitions d-d, normalement interdites d'après la règle de sélection qui prévoit que le moment angulaire doit varier de ± 1 (correspondant à une transition $d \rightarrow p$ ou $d \rightarrow f$). Or, ici, il n'y a pas de variation du moment angulaire ($\Delta L = 0$). La transition est cependant possible car dans les complexes un couplage existe entre les vibrations du ligand et des électrons de l'ion : dans ce cas, les transitions interdites peuvent devenir faiblement probables. Mais, le coefficient d'extinction correspondant reste toujours faible ($\epsilon_M = 100$).



$d_{x^2-y^2}$



d_{z^2}



$d_{x^2-z^2}$



d_{x-y}



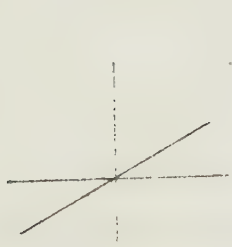
d_{y-z}

formes des orbitales d

Niveaux d'énergie



structure : octaédrique tétragonale plan carré tétraédrique



octaédrique



tétragonale



plan carré



tétraédrique

Structures de complexes

1°) Application au cuivre

A la différence des colorations obtenues avec certains ions comme Fe^{++} , celle des complexes de Cu^{++} varie peu avec l'agent complexant ; c'est une coloration bleu-vert, plus ou moins pâle, observable avec H_2O , NH_3 , l'éthylèdianine, la bathophénanthroline, etc. Elle est donc caractéristique de l'ion Cu^{++} . Dans la plupart de ses complexes, Cu^{++} , est hexacoordiné. Par suite de la distorsion de JAHN-TELLER, ces complexes ont une structure tétragonale ou plan carré. Les transitions possibles partent des 3 niveaux inférieurs pour aboutir en $d_{x^2-y^2}^2$ qui ne contient qu'un électron. Les bandes correspondantes peuvent être confondues, étant donnée la proximité des niveaux de départ : on n'en retrouve généralement que 2.

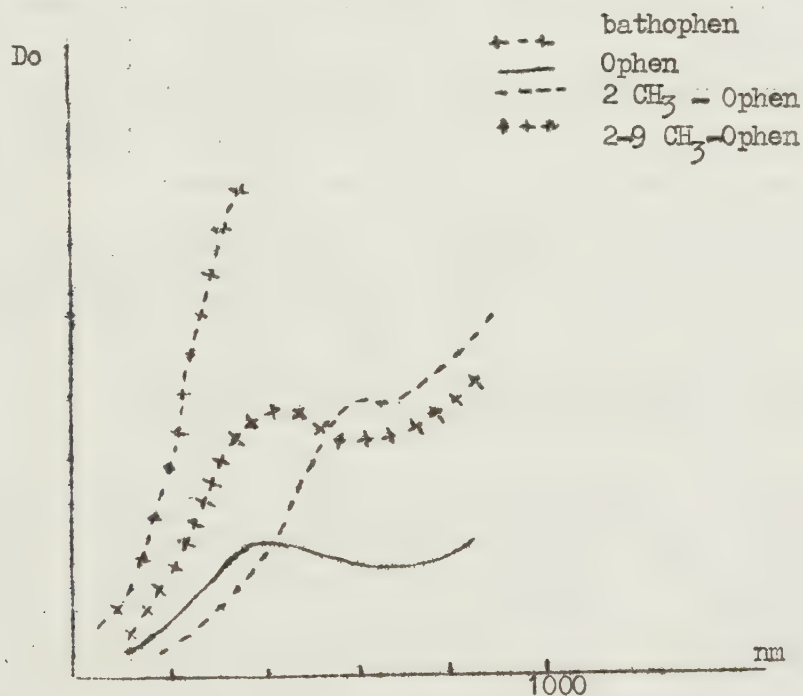
Nous avons rassemblé dans le tableau suivant quelques exemples classiques avec les résultats obtenus pour la bathophénanthroline.

Complexe	Transition	Structure	Bande I	Bande II	réf.
$\text{Cu}(\text{OH}_2)_6^{++}$	$E_g - T_{2g}$	tétragonale	790 nm	1060 nm	162
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{++}$	"	"	660 nm	860 nm	162
$\text{Cu}(\text{En})_2^{++}$	"	plan carré	550 nm	-	161
$\text{Cu}(\text{O. phen})_2^{++}$	"	"	700 nm	1600 nm	48
$\text{Cu}(\text{bathophen})_2^{++}$			690 nm	-	

à

Peut-on partir de ces résultats, interpréter le spectre dû aux complexes de la bathophénanthroline ?

Il semble que pour ce corps, on doive tenir compte d'un facteur supplémentaire : l'encombrement stérique dû à la présence de 2 groupements phényles volumineux et non maintenus dans la plan de la molécule d'orthophénanthroline. JAMES et WILLIAMS (97) avaient déjà noté l'influence de ce facteur sur la faible stabilité des complexes successifs obtenus par Cu^{++} et sur le potentiel redox du couple $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ en présence de bathophénanthroline. Or, pour certains dérivés de l'orthophénanthroline (dérivés méthylés en 2 et 2-9) où le problème est similaire, JAMES, PARRIS et WILLIAMS ont montré que le spectre obtenu était anormal, et, qu'en fonction de l'encombrement, on notait pour le complexe à 2 molécules de ligand une augmentation de l'intensité à 700 nm, mais surtout une importance accrue de la bande située vers 1000 nm (cf. figure)!



Spectres des complexes de Cu^{++}
avec diverses phenanthrolines

Ils ont attribué cette évolution à une transformation progressive de la structure plan carré en structure tétraédrique : on peut constater sur le

diagramme des états d'énergie, qu'il existe dans cette structure une transition d'énergie plus faible, correspondant ici à la bande située vers les plus grandes longueurs d'onde. Cette transformation progressive du spectre s'accompagne (comme pour la bathophénanthroline) d'une diminution corrélative de la stabilité du complexe due à la difficulté d'approche de l'ion Cu^{++} par la molécule.

	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$
$\text{O}^{\cdot}\text{phen}^{\cdot}$	8,8	6,6	4,94
$2\text{CH}_3-\text{O}^{\cdot}\text{phen}$	7,4	6,4	faible
$2-9\text{CH}_3-\text{O}^{\cdot}\text{phen}$	6,1	5,6	faible
bathophen $^{\cdot}$		5,7	faible

Il est vraisemblable que le spectre de la bathophénanthroline doit correspondre à une structure voisine de celle observée pour le dérivé 2-9 dinéthyl. Pourtant, nous ne pouvons résoudre ce problème car nous n'avons effectué de mesures que dans la région du spectre inférieure à 700 nm.

Quant au complexe à 3 molécules, l'interprétation de la coloration obtenue est très délicate. Quelle que soit la structure de départ (tétragonale avec distorsion, plan carré ou tétraédrique), la fixation d'une 3ème molécule nécessite une modification de cette structure. En effet, à la différence des molécules ne renfermant qu'un groupement covalent qui peuvent donc prendre n'importe quelle position imposée par l'ion, les chélateurs tendent à imposer une structure conditionnée par la distance séparant leurs deux atomes d'azote.

Il faut donc pour fixer une 3ème molécule d'agent complexant compenser la distorsion de JAHN-TELLER et - dans le cas de la bathophénanthroline -

vaincre la répulsion due à l'encombrement stérique de la molécule. Seule une étude du spectre dans le proche infra-rouge permettrait d'émettre une opinion sur la structure découlant de cette réaction : les bandes obtenues sont-elles d'énergie moindre comme l'a observé JORGENSEN (102) pour l'orthophénanthroline ? Dans le domaine du visible, il faut tenir compte de l'augmentation de la coloration jaune et notamment de l'apparition d'un pic caractéristique à 470 nm. Le paragraphe suivant traite de ce problème.

2°) Complexes colorés en jaune

Les spectres des complexes colorés en jaune sont d'interprétation délicate car, vers 360 nm, l'absorption peut provenir en partie des orbitales de la bathophénanthroline et, d'autre part, les transitions spécifiques des ions métalliques sont souvent très faibles, sans maximum très caractéristique et s'étendant sur une zone large et mal délimitée.

Nous avons donc rapproché nos résultats de ceux obtenus par CSASZAR pour l'orthophénanthroline (46 - 47 - 48 - 108 - 109)!

Pour le nickel, le complexe à 3 molécules obtenu avec l'orthophénanthroline est paramagnétique, c'est-à-dire que deux électrons $3d^8$ sont non appariés et se trouvent sur les orbitales de plus haute énergie. Le spectre obtenu renferme 4 bandes (1600, 850, 540 et 415 nm). Ceci est donc proche du résultat obtenu pour l'ion hydraté (1150, 690, 398 nm) et d'une manière générale pour tous les complexes de Ni^{++} qui présentent dans le visible 2 bandes vers 600 et 400 nm. Il existe également une bonne concordance entre ces résultats et ceux que nous avons obtenus pour la bathophénanthroline (2 bandes à 500 et 400 nm). Ces valeurs montrent d'ailleurs l'importance du champ cristallin créé par la bathophénanthroline. D'après CSASZAR (46) ce spectre semble caractéristique d'une structure tétragonale.

Cependant l'existence d'une structure octaédrique avec couplages entre les états d'énergie (dû ou non appariement des électrons) peut également être envisagée (108). JORGENSEN (102) n'exclut pas toutefois la possibilité d'une absorption dans la région de 400 nm due à un transfert de charge. Etant donné le caractère peu réducteur du nickel II, ce transfert de charge semble peu important, à la différence de ce que nous verrons par la suite pour le fer.

Les complexes du cobalt possèdent en général une bande d'intensité moyenne dans le visible ($\epsilon_M \# 10$) et une bande très faible vers 1200 nm. C'est ce qu'on retrouve par exemple pour l'ion hydraté $(Co(H_2O)_6)^{++}$ (520 et 1200 nm) comme pour le complexe de l'orthophénanthroline (460 et 1100 nm). Cette absorption est caractéristique des complexes octaédriques du cobalt. La bathophénanthroline semble donner des résultats voisins avec une absorption très faible vers 500 nm. Cependant, le problème de l'absorption vers 400 nm ne semble pas résolu. Il est peu probable qu'il s'agisse d'une transition d-d, étant donnée l'intensité de l'absorption. On peut noter que le terpyridyle possède également une absorption intense dans la zone 400 - 500 nm ($\epsilon_M \# 1000$, 209) et qui varie parallèlement avec celle de Fe^{++} lors de substitutions dans la molécule organique. Ceci laisse donc supposer une origine semblable sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Il existe peu de renseignements pour les autres complexes colorés en jaune. Pour $MnII$ ($3d^5$) l'absorption du complexe avec la bathophénanthroline se produit à une longueur plus faible (450 nm) que pour l'orthophénanthroline (510 nm). Dans ce cas, le spectre est difficile à étudier, car d'après la symétrie de répartition des électrons qui restent non appariés (pour l'orthophénanthroline le complexe est paramagnétique) on ne peut avoir que des transitions très faibles ($\epsilon_M \# 1$). Or ici, l'intensité légèrement supérieure ($\epsilon_M \# 10$) semble prouver le rôle de couplage d'états d'énergie avec la bathophénanthroline.

Quant à Cr^{+++} et Ag^+ ils n'ont pas été étudiés à notre connaissance.

B - Coloration par transfert de charge

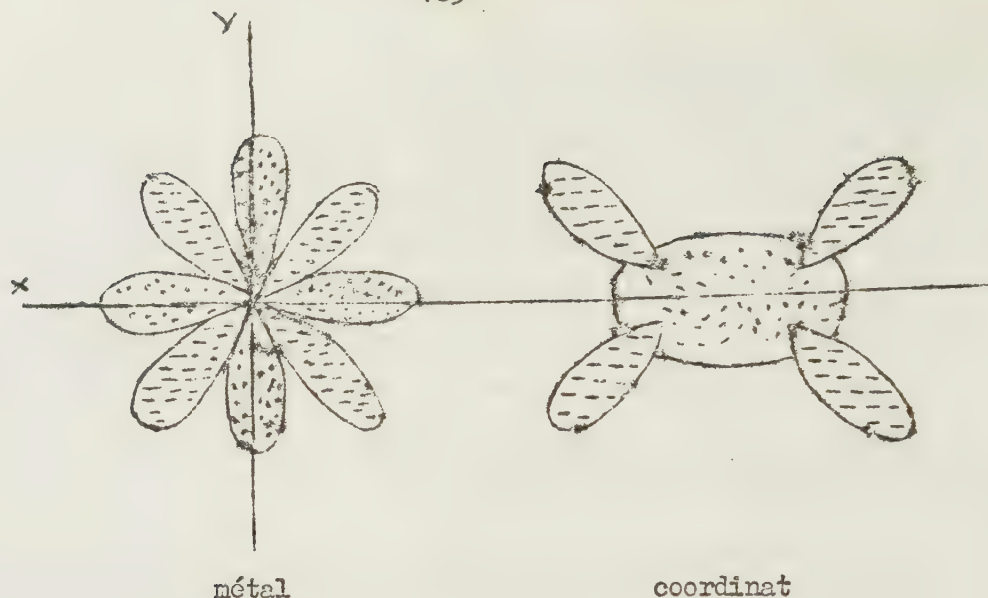
Elle résulte de l'absorption d'une quantité d'énergie lumineuse nécessaire pour faire passer un électron d'un des constituants du complexe à un autre ; c'est donc le résultat d'une réaction d'oxydo-réduction photochimique. Ce transfert d'électron peut se produire dans le sens métal $\longrightarrow$ ligand ou dans le sens contraire, exceptionnellement de métal à métal (bleu de Prusse), le sens du transfert dépendant à la fois du caractère oxydo-réducteur des corps en présence et du recouvrement possible de leurs orbitales.

C'est ainsi que les ligands possédant des orbitales π^* de basse énergie vacantes, comme la pyridine ou les phénanthrolines, peuvent recevoir facilement des électrons d'un métal alors que ceux possédant des orbitales π de haute énergie peuvent céder un électron au cation : c'est le cas des phénates, de I^- .

Pour le cation, deux critères interviennent : une valence élevée facilite l'acceptation d'un électron alors qu'une valence basse en facilite le départ. D'autre part, l'existence d'électrons appariés sous l'influence du ligand augmente la répulsion qui existe entre eux et rend plus facile le passage d'un de ceux-ci sur les orbitales du ligand.

Il faut tenir compte également de la possibilité offerte dans l'espace à un électron pour passer d'une orbitale à une autre : il doit exister un recouvrement possible entre les orbitales du métal et du ligand.

Or, ce recouvrement est particulièrement facile entre orbitales t_{2g} de l'ion et orbitales π^* du ligand, moins favorable entre orbitales t_{2g} et orbitales π . En effet, une liaison s'établit facilement entre orbitales e_g (situées sur les axes de symétrie de l'ion (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) et orbitales σ du ligand s'approchant sur ces axes ; mais, les orbitales t_{2g} situées entre les axes partagent un volume de l'espace avec les orbitales π et surtout π^* qui sont situées de chaque côté de l'axe de la liaison (cf. schéma).



d_{xy} ---

orbitale π^* ---

dx^2-y^2 ...

orbitale σ ...

La transition de transfert de charge n'est pas limitée par des règles de sélection. Elle est donc intense et responsable de la coloration importante de nombreux complexes.

1°) Application à CuI et FeII

Il existe de nombreuses similitudes entre les propriétés des complexes de la bathophénanthroline obtenus avec FeII et CuI ; notamment leurs propriétés spectrales : coefficients d'extinction élevés ($\epsilon_M \neq 10^4$), existence d'une bande large dans le visible.

On peut trouver d'autres preuves de cette similitude dans le parallélisme des variations de longueur d'onde et de coefficients d'extinction des maximums obtenus pour les complexes des différents dérivés de l'orthophénanthroline (138-209).

D'autre part, cette coloration est caractéristique des diimines aromatiques, susceptibles de chélater ces métaux mais possédant en outre des orbitales non saturées (138).

L'origine de ces colorations a donné lieu à de nombreux travaux. Il ne peut s'agir d'une transition d-d (coefficient d'extinction trop élevé, donc transition permise) d'autant que l'ion Cu^+ possède une couche électronique externe saturée à 10 électrons rendant impossible toute transition de ce type. Différentes théories ont été avancées : liaison de valence (24 - 153 - 154) d'après les travaux de PAULING (155) et TAUBE (200) ; champ cristallin (179). C'est JORGENSEN (103) qui a envisagé la possibilité d'une absorption par transfert d'électrons.

Il s'agit en effet d'ions réducteurs et dont les 3 orbitales t_{2g} sont saturées. Ceci existe normalement pour CuI (où la sous-couche d est saturée à 10 électrons). Par contre, pour FeII , cela nécessite l'appariement sous l'influence du champ créé par le ligand des 6 électrons normalement répartis sur les 5 orbitales d. (*). Dans ces conditions, il est possible d'envisager par excitation lumineuse, le passage d'un électron d'une des orbitales 3d sur une orbitale π^* insaturées du ligand.

L'importance de l'absorption qui résulte de ce transfert de charge masque pratiquement les transitions d-d existant normalement pour Fe^{++} . Aussi est-il impossible dans ces conditions de déterminer la structure de ce complexe d'après ses propriétés spectrales. Disons qu'en général, la plupart des complexes de Fe^{++} possèdent une structure octaédrique alors que pour Cu^+ , elle est couramment tétraédrique.

2°) Spectre obtenu avec Fe^{+++}

L'origine du spectre obtenu avec Fe^{+++} est mal connue.

* Le complexe $\left\{ \text{Fe}(\text{O phén})_3 \right\}^{++}$ est effectivement diamagnétique.

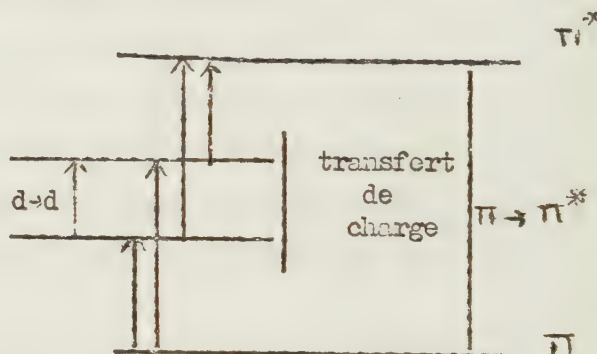
Le coefficient d'extinction ($\epsilon_M \neq 2.000$) est trop élevé pour une transition normalement interdite (transition d-d : $\epsilon_M \neq 10^2$) et bas pour une transition permise ($\epsilon_M \neq 10^4$).

WILLIAMS (209) interprète ce phénomène en supposant que la transition met en jeu un des électrons $3d^5$ non appariés, libérant ainsi une des orbitales d en la rendant capable de se lier par covalence avec le doublet électronique de l'agent complexant. Il s'agirait donc ici d'une transition d-d suivie d'un transfert partiel d'électron du ligand à l'ion métallique.

III - CONCLUSION

On peut résumer par le schéma ci-contre, les différentes transitions rencontrées avec les complexes de la bathophénanthroline.

Dans l'ultra-violet (forte énergie de transition), les orbitales mises en jeu sont celles du ligand.



Dans le visible, on rencontre un ion coordonné - certain nombre de transitions parfaitement définies : transfert de charge (Cu^+ , Fe^{++} , Fe^{+++}) ou $d \rightarrow d$ (Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++}). Il existe cependant un certain nombre de transitions d'origine non expliquée qui se situent toutes à la limite de l'U.V. Elles ont en outre d'autres caractères communs :

- 1°) Elles sont d'intensité faible.

2°) Elles peuvent concerner les orbitales du ligand ou celles de l'ion ou encore provenir d'un transfert d'électron de l'un à l'autre (l'hypothèse a été avancée pour le cobalt et le nickel)!. Il n'est d'ailleurs pas exclu que l'absorption résulte de plusieurs phénomènes qui se superposent!

Il est à remarquer toutefois que ces colorations n'apparaissent qu'avec les ions de certains métaux de transition.



CHAPITRE IV METHODES DE DOSAGE

Nous avons pu observer dans les chapitres précédents que la mise en présence de bathophénanthroline et de sels métalliques se traduisait souvent par des variations considérables de densité optique. Nous avons donc essayé d'élaborer des méthodes de dosage en tirant parti de cette propriété.

Les possibilités de travail sont très diverses puisque dans l'ultra-violet par exemple, cette réaction se traduit par une diminution de densité optique à 250 nm et par une augmentation vers 280 et 320 nm. Nous avons vu également que la bathophénanthroline fournissait quelques réactions colorées susceptibles de se prêter à des méthodes de dosage.

Nous allons donc passer en revue ces différentes possibilités analytiques.

A - METHODES DE DOSAGE DANS L'ULTRA-VIOLET

Les densités optiques obtenues dans l'ultra-violet pour la bathophénanthroline sont très élevées. C'est donc ce facteur qui va imposer le choix des conditions opératoires : on ne peut travailler qu'à des concentrations de ce corps voisines de 10^{-5} M aussi bien à 250 qu'à 280 nm, un peu supérieures à 320 nm. La concentration en ion métallique susceptible d'être dosé dépendra donc de la stabilité du complexe et variera de 10^{-6} à 10^{-3} M environ.

Nous avons déjà proposé des exemples de ce type de courbes au chapitre II. En effet, la variation de densité optique vers 280 nm pour une concentration de 10^{-5} M en bathophénanthroline, en fonction de la concentration en sel correspond à ce que l'on peut attendre de ce type de

de dosage. Lorsqu'on les examine on voit que le résultat est tout à fait différent selon le métal étudié : à titre d'exemple, si on prend les ions Fe^{++} , Ag^+ , Mn^{++} et Mg^{++} les concentrations molaires où l'on peut espérer une linéarité de la réponse sont inférieures respectivement à $3 \cdot 10^{-6}$ pour Fe^{++} , 10^{-5} pour Ag^+ , $5 \cdot 10^{-5}$ pour Mn^{++} et $3 \cdot 10^{-2}$ pour Mg^{++} .

Nous n'avons pas étudié de manière détaillée le problème à 250 nm. On peut toutefois trouver un exemple de courbe dans celles fournies pour Sb^{+++} à différentes concentrations en bathophénanthroline. Signalons qu'une méthode semblable a été proposée pour doser Cd^{++} avec l'orthophénanthroline (204).

Il est également possible de travailler à 320 nm. Pour en donner un exemple, nous avons tracé une courbe d'étalonnage avec Ni^{++} .

Mode opératoire

Dans des fioles jaugées de 10 ml, nous avons introduit, en solution dans le méthanol : (les volumes sont exprimés en ml.)

nickel 10^{-3}M	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,40	0,60	0,80
bathophen 10^{-3}M	←					1 ml				→
méthanol qsp	←					10 ml				→

Après 5 minutes de contact, nous avons mesuré la densité optique des solutions à 320 nm avec un spectrophotomètre DB Beckman équipé de cuves en quartz, en réglant le 100 % de transmission sur le contenu du tube ne renfermant pas de nickel.

On constate que la linéarité est bonne jusqu'à une concentration de $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ environ.

Discussion

Ces méthodes présentent des avantages incontestables. Tout d'abord la simplicité puisque la réaction s'obtient par simple mélange du c doser et du réactif. Ensuite, la sensibilité lorsque le complexe est stable : dans le cas du nickel que nous venons de citer une concentration finale de la solution égale à 10^{-5} M donne une densité optique de 0,235.

Toutefois, elles ne sont pas à l'abri de critiques. Tout d'abord, les courbes obtenues ne sont pas toujours rigoureusement linéaires (courbes obtenues à 280 nm avec Cd^{2+} , Zn^{2+} par exemple) : ceci résulte souvent de la formation de complexes multiples. Lorsque la linéarité est respectée, c'est souvent pour une gamme de concentration relativement restreinte : pour le nickel, entre 0 et $3 \cdot 10^{-5}$ M. Il faudra donc diluer les solutions pour se trouver exactement dans la bonne zone.

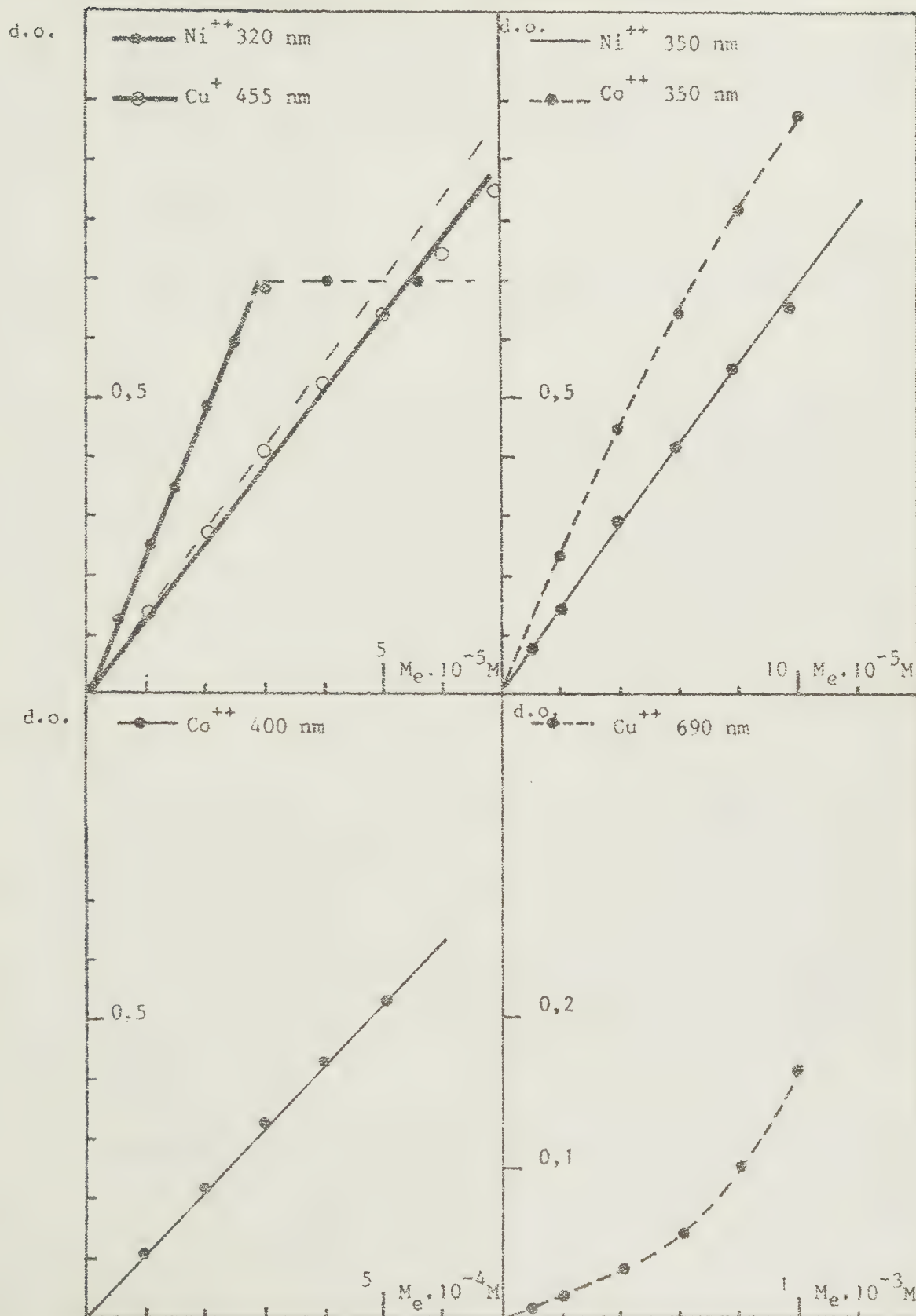
Plus grave est le fait que la réponse manque totalement de spécificité dans la mesure où la plupart des ions fournissent des réponses pratiquement identiques : à l'exception de corps comme le sodium, le potassium ou le baryum qui ne portent pas les dosages, il faudra pratiquement travailler sur des solutions pures pour obtenir des résultats valables. Il ne faut pas notamment oublier l'influence importante de l'acidité et il sera souvent préférable de travailler en milieu tamponné.

Enfin, il ne faut pas oublier qu'aux longueurs d'onde envisagées, il existe de nombreux corps qui absorbent dans l'U.V. et qui peuvent par conséquent fausser les dosages.

B - DOSAGES DANS LE VISIBLE ET A LA LIMITE DE L'U.V.

Ces dosages sont de deux types : ceux qui mettent en jeu des colorations non spécifiques, pour lesquels nous avons travaillé à 350 et 400 nm, et ceux obtenus avec le cuivre et le fer à coloration caractéristique. Nous allons commencer par les dosages du premier type.

BATHOPHENANTHROLINE = DOSAGES DE METAUX



1°) Dosage à 350 nm

Nous avons tout d'abord essayé de travailler à 350 nm étant donnée l'absorption très élevée de certains complexes dans cette région ; nous avons choisi comme exemple le cobalt et le nickel.

Mode opératoire

Pour le nickel, nous avons procédé au dosage de la manière suivante (les volumes sont exprimés en nl).

Ni ⁺⁺ 10 ⁻³ M	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	
bathophen 10 ⁻² M	←			0,3 nl				→
méthanol qsp	←			10 nl				→

Temps de contact : 10 minutes

Longueur d'onde de

lecture : 350 nm.

La courbe obtenue est très sensiblement une droite jusqu'à la concentration de $8 \cdot 10^{-5}$ M en nickel ; en réalité, elle s'infléchit très légèrement en-dessous de cette concentration mais le phénomène n'est sensible qu'à partir de cette concentration. Ceci s'explique par le fait que la quantité de bathophénanthroline ajoutée correspond stoechiométriquement à celle nécessaire pour complexer la quantité maximale de nickel. Sans doute faut-il un léger excès de bathophénanthroline pour obtenir une réaction totale.

Le phénomène est plus marqué avec le cobalt où la courbe obtenue dans

dans ces conditions s'infléchit régulièrement. Dans l'espoir de diminuer ce phénomène, nous avons augmenté la quantité de bathophénanthroline en mettant 0,5 ml de solution de ce produit. Le résultat quoique meilleur ne conduit pas à un étalonnage strictement linéaire mais utilisable néanmoins pour des dosages à condition de ne jamais extrapoler.

Discussion

Nous retrouvons pour cette méthode des caractères voisins de ceux observés à propos de l'U.V. lointain, quoiqu'en moins marqués.

C'est une méthode très simple, avec un seul réactif. Le développement de la coloration est instantané et le dérivé formé est extrêmement stable ce qui évite au maximum les problèmes de temps de lecture.

10

Ag

C'est une méthode très sensible puisque de nickel (P.A : 58) sous un volume final de 10 ml donnent une densité optique de 0,120 environ. Pour le cobalt (P.A 59) le résultat est encore meilleur puisque pour 10 Ag du métal dans un volume final de 10 ml, on obtient une densité optique de 0,195.

Par contre l'inconvénient majeur est toujours celui de la spécificité. Tout d'abord, parce que des corps absorbent dans cette région du spectre. Pour éliminer ces interférences, il faut éventuellement faire un blanc des différentes solutions employées. Fait plus grave, nous avons vu que les complexes de plusieurs métaux ainsi que l'ion bathophénanthroline absorbent dans cette portion du spectre. Il se pose donc un problème de spécificité moins importante que dans l'U.V. lointain car moins de corps absorbent, mais qui ne peut être négligé. Il faudra donc éventuellement avant d'appliquer cette méthode, étudier soigneusement les interférences possibles pour essayer de les empêcher.

2°) Dosage à 400 nm

C'est une région où les absorptions sont moins importantes donc qui doit permettre de travailler à des concentrations plus élevées ce qui peut éviter des dilutions pour des solutions à forte teneur métallique. La courbe que nous avons tracée avec le cobalt pour exemple a été obtenue de la manière suivante (volumes exprimés en nl).

cobalt $10^{-2}M$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
bathophen $10^{-2}M$	←			2 nl		→
méthanol qsp	←			10 nl		→

Temps de contact : 10 minutes

Lecture à 400 nm avec comme témoin des réactifs la solution sans cobalt.

La courbe obtenue est excellente et prouve la validité de la méthode. Mais, n'oublions pas que si la spécificité se trouve augmentée par l'absence d'absorption de dérivés non colorés mais qui absorbent dans l'U.V., il n'en reste pas moins que d'autres ions sont susceptibles d'interférer. Il faudra donc là encore tenir compte de l'environnement.

C - DOSAGE DU CUIVRE

1°) Complexe du CuII

Il pourrait être tentant d'utiliser la coloration bleue spécifique du complexe à 2 molécules de bathophémanthroline obtenu avec CuII pour doser cet ion. Cependant, c'est une méthode peu sensible car le coefficient d'extinction correspondant à 690 nm est faible ($\epsilon_M = 204$) comme nous l'avons précisé au chapitre I.

Mais surtout l'existence d'un complexe à 3 molécules de bathophénanthroline, de coloration jaune perturbe totalement le dosage puisque la coloration maximum n'est obtenue que pour des corps en proportions rigoureusement stoechiométriques : l'existence d'une concentration différente de bathophénanthroline amène une diminution de la coloration. Dans ces conditions, il est impossible d'obtenir une droite lorsqu'on essaie de tracer une courbe d'étalonnage. Nous l'avons vérifié en procédant comme suit (les volumes sont exprimés en nl).

$\text{Cu}^{++} \ 10^{-2} \text{M}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
bathophen 10^{-2}M	←			2 nl		→
méthanol qsp	←			10 nl		→

La courbe obtenue n'est pas une droite.

2°) Complexe de CuI

Il s'agit d'un complexe très fortement coloré susceptible de mettre en évidence des traces de métaux. Nous avons donc essayé de rendre quantitative la réaction.

Il a été publié par ailleurs (97) que le potentiel redox du complexe obtenu avec la bathophénanthroline et le cuivre ($\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$) est anormalement bas : par exemple 229 mV dans un mélange eau-dioxanne 50-50. Il en résulte que la réduction du Cu^{++} est beaucoup plus facile à l'état libre que sous forme de complexe et que, par conséquent, elle doit précéder la réaction avec la bathophénanthroline. Ce potentiel redox bas explique également la stabilité assez médiocre du dérivé obtenu qui tend à s'oxyder provoquant une diminution de la densité

optique à 455 nm. Cette variation peut d'ailleurs être limitée par la présence d'un excès de réducteur qui protège contre la diffusion de l'oxygène atmosphérique.

Rappelons également que la coloration disparaît en milieu acide et que dans certaines conditions, il peut être nécessaire de tamponner le milieu pour ramener à un pH voisin de la neutralité.

En fonction de ces données, nous pouvons proposer la méthode suivante.

$\text{Cu}^{++} 10^{-3} \text{ M (nl)}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	I
solution saturée d'acide ascorbi- que dans le méthanol	←					0,1 nl	→			
						Agiter et attendre 5 minutes				
bathophéanthro- line 10^{-3} M	←					0,2 nl	→			
méthanol qsp	←					10 nl	→			

Lire à 455 nm après 5 minutes.

La courbe obtenue à 455 nm bien que non rigoureusement rectiligne est bonne jusqu'à une concentration finale de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en cuivre. La déviation non négligeable de la linéarité pour des concentrations supérieures montre la nécessité d'un excès de bathophéanthroline par rapport à la quantité théorique pour éviter la formation du complexe nonobathophéanthroline.

Cela pose aussi le problème du coefficient d'extinction moléculaire. Déterminé à l'aide des points de cette courbe, il est respectivement :

13 500 pour la concentration $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$,

12 500 pour la concentration $6 \cdot 10^{-5} \text{M}$,

11 625 pour la concentration $8 \cdot 10^{-5} \text{M}$,

confirmant la nécessité d'un excès de bathophénanthroline.

Il est vraisemblable que le coefficient proposé par Mc CURDY et SMITH (138) dans l'alcool amylique est un peu faible ($\epsilon_M = 12\,140$) peut être pour n'avoir pas été déterminé en présence d'un excès suffisant de bathophénanthroline.

La stabilité est bonne. Le développement de la coloration est pratiquement instantané et la diminution de densité optique en 1 heure est faible.

L'inconvénient majeur réside dans l'interférence éventuelle du fer qui absorbe très fortement dans cette région. C'est pourquoi on utilise beaucoup plus fréquemment le dérivé 2-9 dinéthylbathophénanthroline car la substitution en 2-9 inhibe la réaction avec Fe^{++} vraisemblablement par empêchement stérique. Ce corps donne donc une coloration très spécifique mais le coefficient d'extinction moléculaire est moins élevé.

D - DOSAGE DU FER

Le dosage du fer par la bathophénanthroline est le seul qui ait été complètement étudié. Plus de 100 publications concernant les milieux les plus variés lui ont été consacrées. Pour notre part, nous allons résumer brièvement les travaux qui nous ont permis de mettre au point une technique de dosage du fer sérique en 1962 à l'Hôpital de Bicêtre sous la direction du Pr Agr. A. LEMONNIER, Pharmacien-Chef. C'est cette méthode qui servit d'ailleurs de point de départ à notre thèse.

Par cette étude, nous avons voulu obtenir une méthode simple, donnant des résultats reproductibles et présentant le maximum de sensibilité pour diminuer les prises d'essai, susceptible donc d'être utilisée éventuellement en ultra-microméthode.

Le fer se trouvant à très faible concentration dans le sérum (1 ng/ litre environ) nous avons cherché à extraire la coloration sous le volume final minimum nécessaire à la lecture photométrique. Comme dans toutes les techniques utilisées dans ce domaine nous avons été amenés à étudier les points suivants :

- Libération du fer complexé par la sidérophiline
- Réduction du fer ainsi libéré
- Formation et extraction du complexe.

1°) Libération du fer

Le fer fixé sous forme ferrique pour son transport dans le sang sur une protéine, la sidérophiline, se trouve dissimulé aux réactifs colorants. C'est pourquoi la plupart des auteurs commence par libérer cet ion de sa liaison protéique, ce stade étant éventuellement accompagné ou suivi d'une élimination des protéines. De nombreuses techniques ont été publiées. Elles font appel notamment à des concentrations variées en acide, à l'action de réducteurs ou de la température. Nous ne détaillerons pas cette partie de la technique, délicate à mettre en oeuvre, et nous préciserons simplement que nous avons choisi la méthode classique d'HEILMEYER-PLOTTNER (85) qui libère le fer dans un premier temps par action à froid de HCl 6N suivi d'une élimination des protéines par l'acide trichloracétique. Cette méthode donne parfois des surnageants troubles mais cet inconvénient se trouve éliminé par la suite de notre technique.

2°) Réduction du fer

Le fer libéré de la siérophiline se trouve à l'état trivalent. Pour obtenir la coloration la plus intense et la plus stable, il est préférable d'opérer avec l'ion bivalent. Nous avons donc essayé plusieurs réducteurs avec des résultats assez parallèles (Cl_2Sn , métabisulfite, hydroquinone, acide ascorbique, chlorhydrate d'hydroxylamine, etc). Seul le sulfate d'hydrazine a donné des résultats plus faibles selon notre technique. D'autre part, l'hydroquinone peut donner naissance à des produits de coloration brune plus ou moins intense susceptibles de perturber le dosage. Aussi avons-nous préféré l'écarter au profit du chlorhydrate d'hydroxylamine qui nous a donné des résultats réguliers. Nous l'employons d'ailleurs en excès pour être à l'abri d'une oxydation éventuelle susceptible de perturber le dosage. Nous avons prouvé par ailleurs qu'il était préférable d'opérer la réduction en milieu acide plutôt qu'après avoir tamponné la solution.

3°) Ajustage du pH

Nous avons décidé d'ajuster le pH à 4,5 car :

- 1°) la coloration se développe essentiellement à des pH compris entre 2 et 9 mais est maximum et immédiate entre pH 3 et pH 7.
- 2°) on évite l'interférence des traces de Cu^+ libérées par le sérum, cet élément ne donnant pas de coloration en-dessous de pH 7.

Pour cela, nous avons simplifié la méthode de HILLMEYER-PLOTTNER (85) qui utilise NH_4OH dilué en présence de nitrophénol jusqu'à coloration suivie d'une décoloration par un acide. C'est une méthode très longue. Aussi, nous avons opéré en neutralisant les acides forts présents et en tamponnant le milieu à l'aide d'une quantité calculée d'acétate de sodium.

4°) Développement de la coloration et extraction

C'est le point délicat de la méthode. Il est en effet conditionné par l'insolubilité totale de la bathophénanthroline comme du complexe dans la phase aqueuse. PETERSON (159) qui le premier a utilisé la bathophénanthroline en Chimie Biologique l'a employée en solution dans l'alcool butylique. Ce solvant n'étant pas miscible à l'eau, c'est par agitation que le contact se fait entre le métal et le complexant. Par décantation, les deux phases se séparent ensuite. Cette méthode présente des avantages : extraction du complexe sous un volume réduit, élimination éventuelle d'ions gênants. Mais, l'étude faite au laboratoire a confirmé les reproches adressés à ce procédé : la récupération de fer n'est pas constante dépendant notamment du temps et du mode d'agitation (agitation manuelle, emploi d'un agitateur rotatif). Cela se comprend si l'on considère qu'il s'agit d'une réaction en phase hétérogène donc difficile à rendre quantitative et d'autre part, que le solvant organique assez volatil peut s'évaporer partiellement. En opérant sur les mêmes défects par rapport à une coloration de référence obtenue avec la bathophénanthroline sulfonée, nous avons obtenu des résultats très variables - trop forts ou trop faibles - selon les conditions opératoires.

Il est possible également de procéder au dosage en solubilisant la bathophénanthroline dans la phase aqueuse. Pour cela, on peut sulfoner la molécule comme l'a fait TRINDER (201), ou bien ajouter un solvant organique miscible à l'eau en quantité suffisante pour dissoudre l'agent complexant.

C'est ce qu'a fait PETERS (158) avec un mélange d'alcool isopropylique et d'alcool amylique. Dans ces conditions, la réaction s'effectuant en milieu homogène, il est possible d'obtenir des résultats reproductibles. Mais, la coloration obtenue, répartie dans un volume important du solvant, est faible.

Aussi, avons nous décidé d'opérer en deux temps :

- . Obtention de la coloration dans une phase homogène, par addition au défécant d'une solution de bathophénanthroline dans l'alcool isopropylique.
- . extraction de la coloration par un solvant non miscible à l'eau pour l'amener au volume nécessaire à la lecture : alcool de poids moléculaire élevé (butanol, alcool amylique) ou solvant peu polaire (benzène, toluène, tétrachlorure de carbone, chloroforme). Le résultat est cependant différent suivant le solvant extracteur : le butanol entraîne l'alcool isopropylique de la phase aqueuse en même temps que la coloration alors que le chloroforme n'extraît que le complexe, ce qui permet de concentrer la coloration sous un volume aussi faible que l'on veut. En fonction de ces données nous avons proposé la technique suivante, compte tenu notamment d'un volume minimum de 3 ml. nécessaire pour effectuer les mesures en colorimétrie.

Réactifs

R1 - eau bidistillée

R2 - solution diluée de fer à $3 \mu\text{g/ml}$

A préparer extemporanément à partir d'une solution à $400 \mu\text{g/ml}$ obtenue par pesée de 280,9 mg de sel de Mohr non effleurant dissous dans 100 ml d'eau.

R3 - HCl 6N (à titrer)

R4 - solution d'acide trichloracétique à 20 g % dans l'eau bidistillée

R5 - solution d'acétate de sodium CH_3COONa , 3 H_2O à 45 g % dans l'eau bidistillée.

R6 - solution de chlorhydrate d'hydroxylamine : 5 g dans 20 ml d'eau bidistillée.

R7 - solution de bathophénanthroline à 1 g p. mille dans l'alcool isopropylique.

R8 - alcool amylique.

Tous les réactifs doivent être des produits purs pour analyse. D'autre part, la vaisselle utilisée doit être nettoyée soigneusement puis laissée tremper une nuit dans HCl dilué, rincée 2 fois à l'eau bidistillée et séchée.

TECHNIQUE

a) Dans les flacons spéciaux (piluliers bouchés par cape plastique), introduire, pour chaque dosage :

! sérum 2 ml
! HCl 6N (goutte à goutte en agitant) 1 ml
! CCl₃ COOH (R4) 2 ml

Agiter! Centrifuger.

Prélever 2,5 ml du surnageant dans un nouveau flacon.

b) Préparer la gamme d'étalonnage suivante (en ml) :

Teneur en fer (µg/ml)	0	0,75	1,50	2,25	3,00
H ₂ O (R1)	1	0,75	0,50	0,25	0
Solution étalon (R2)	0	0,25	0,50	0,75	1
HCl 6N (R3)	←----- 0,5 -----→				
CCl ₃ COOH (R4)	←----- 1 -----→				

c) Dans tous les flacons (gamme d'étalonnage et dosages) introduire :

Hydroxylamine ! (R6) 0,3 ml

Agiter! Attendre 5 minutes!

Acétate de sodium (R5) 3 ml

Agiter soigneusement.

Bathophénanthroline (R7) 1,5 ml

Agiter. Attendre 15 minutes

Ajouter alors 1,5 ml d'alcool amylique. Agiter. Laisser décanter.

Pour la lecture photométrique, prélever 2 ml du surnageant et ajouter 0,2 ml d'alcool éthylique pour faire disparaître le trouble possible dû à une émulsion. Effectuer les mesures à 535 nm en réglant le 100 % de transmission sur le ténoir des réactifs (tube de la gamme ne renfermant pas de fer).

Micronéthode

Nous avons également effectué des microdosages sur 200 μ l de sérum à l'aide du matériel Spinco-Beckmann. Il suffit pour cela de diviser toutes les quantités par 10 et de faire l'extraction finale avec du chloroforme pour arriver à un volume de solution de 200 μ l nécessaire à la lecture.

Ces méthodes avaient l'avantage de donner des densités optiques très élevées (un fer sérique de 100 μ g/100 ml donnant une densité optique voisine de 0,2).

D'autre part, les résultats obtenus possédaient une bonne reproductibilité.

C'est au total, une méthode présentant des avantages incontestables quoique nécessitant d'être mise en jeu avec soin. C'est, d'autre part, la première micronéthode de dosage du fer mise au point à notre connaissance.

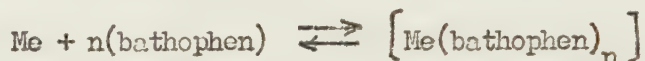
Vène P A R T I E

ETUDE DE QUELQUES
COMPLEXES

INTRODUCTION

Après l'étude générale que nous avons effectuée, il nous a semblé nécessaire de mettre au point des méthodes permettant de déterminer les constantes d'équilibre des complexes de la bathophénanthroline et de préciser ainsi les résultats que nous avons déjà obtenus.

Il faut pour cela utiliser une propriété physique permettant de déterminer avec précision la concentration d'un des éléments existant en solution et participant à l'équilibre :



Connaissant en outre la quantité totale de métal et de bathophénanthroline introduite en solution, il est possible à partir de ces données de calculer la constante d'équilibre du complexe.

Nous avons pu constater que, sauf exception, la spectrophotométrie dans l'ultra-violet était d'emploi limité car peu spécifique et ne permettant pas de faire varier de manière importante la concentration en bathophénanthroline.

Par contre, dans le visible, le complexe obtenu avec FeII possède une absorption intense caractéristique, permettant de déterminer sa concentration en solution. Nous avons donc cherché à utiliser cette propriété dans notre travail.

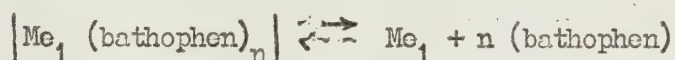
D'autre part, la méthode potentiométrique permet de déterminer la concentration en ions libres à conditions de disposer d'une électrode métallique capable de réaliser l'équilibre électrochimiquement rapide :



C'est le cas notamment pour Ag, Cu, Hg qui fournissent par ailleurs des complexes stables avec la bathophénanthroline. Nous avons donc également utilisé cette méthode pour essayer de déterminer les constantes correspondantes.

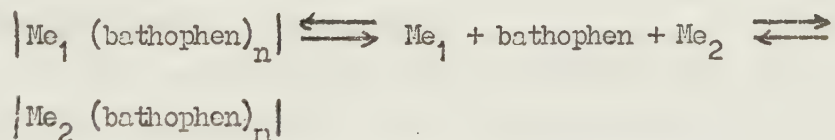
A partir de ces constantes, il est ensuite possible de déterminer celles d'autres complexes par compétition.

Soit en effet une solution où est réalisé l'équilibre



Me_1 étant un métal dont la constante est connue ; il est possible à partir des données expérimentales de connaître la concentration exacte en chacun des constituants.

Si on ajoute ensuite en solution un ion Me_2 en quantité connue et susceptible de déplacer en partie Me_1 de son complexe, on réalise l'équilibre suivant :



Les modifications décelables de la composition permettent alors de calculer les données nouvelles concernant l'équilibre obtenu avec Me_1 , notamment la concentration en bathophénanthroline libre et celle de complexe $\left| \text{Me}_1 (\text{bathophen})_n \right|$. Par différence entre ces concentrations et celle totale en bathophénanthroline, on peut calculer la quantité de bathophénanthroline existant à l'état de complexe $\left| \text{Me}_2 (\text{bathophen})_n \right|$ et par là remonter à la constante correspondante.

C'est d'ailleurs l'application de ces méthodes que nous allons décrire maintenant.

CHAPITRE I

COMPLEXE FE II - BATHOPHENANTHROLINE :

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

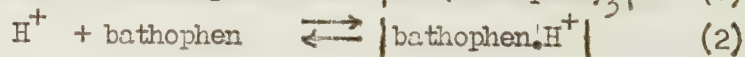
I - ETUDE DE LA CONSTANCE DE STABILITE K_3

A - Principe de la détermination

Le complexe formé par FeII avec 3 molécules de bathophénanthroline est d'une très grande stabilité ; nous en avons eu la preuve aussi bien par notre étude dans l'ultra-violet que par la méthode de JOB. Cette stabilité est si grande que pour des concentrations voisines de FeII et de bathophénanthroline, tout FeII se trouve complexé sous forme de $[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}$, les complexes $[\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++}$ et $[\text{Fe}(\text{bathophen})]^{++}$ n'existant pratiquement pas comme nous le verrons d'ailleurs plus loin.

La détermination directe de sa constante de stabilité s'avère donc difficile car les concentrations en ion métallique ou en bathophénanthroline libre sont très faibles, et par suite il est difficile de les connaître avec exactitude.

Aussi avons-nous préféré opérer indirectement en réalisant les mesures dans des milieux d'acidité variable. Il existe alors un double équilibre en solution selon les réactions :



En milieu suffisamment acide (pH < 4 par exemple) la concentration en bathophénanthroline libre est négligeable devant celle de l'ion bathophénanthroline et on peut considérer que la réaction est en réalité la suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction

$$K'_3 = \frac{(\text{Fe})^{++} \cdot (\text{bathophen.H})^3}{[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++} \cdot (\text{H}^+)^3}$$

peut être reliée aux constantes d'équilibre des équations (1) et (2) :

En effet (2)

$$K_a = \frac{(\text{bathophen}) (\text{H}^+)}{(\text{bathophen.H})}$$

d'où

$$(\text{bathophen}) = K_a \cdot \frac{(\text{bathophen.H})}{(\text{H}^+)}$$

En reportant dans la constante d'équilibre de (1)

$$\begin{aligned} K_3 &= \frac{(\text{bathophen})^3 \cdot (\text{Fe}^{++})}{[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}} \\ &= K_a^3 \cdot \frac{(\text{bathophen.H})^3}{(\text{H}^+)^3} \times \frac{(\text{Fe}^{++})}{[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}} \end{aligned}$$

On obtient finalement

$$K_3 = K_a^3 \times K'_3$$

B - Mode opératoire

A partir de réactifs purs pour analyse, nous avons préparé des solutions dans le méthanol, rigoureusement titrées en Fe^{++} , HCl et en bathophénanthroline, la solution de Fe^{++} étant préparée juste au moment de l'emploi.

Nous avons ensuite mélangé dans des fioles jaugées de 50 ml les volumes de solution nécessaires pour obtenir une concentration finale égale à :

$$2 \cdot 10^{-5} \text{ M en } \text{Fe}^{++}$$

$$6 \cdot 10^{-5} \text{ ou } 6 \cdot 10^{-4} \text{ M en bathophénanthroline}$$

et une concentration en HCl variant de $2 \cdot 10^{-4}$ à $4 \cdot 10^{-2}$ M.

Après contact de quelques heures à 25°C nous avons mesuré la densité optique des différentes solutions à 530 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Zeiss PMQ II. Nous avons répété ces mesures à intervalles réguliers jusqu'à obtention de densité optiques stables sur une période d'au moins 24 heures.

D'une manière générale nous avons effectué la réaction comme suit : après remplissage des fioles jaugées avec un volume aussi important que possible de méthanol, nous avons introduit dans l'ordre, avec un intervalle minimum entre l'addition de chaque réactif : Fe^{++} , HCl et bathophénanthroline, puis complété au volume avec du méthanol. Ceci pour tenir compte des deux faits suivants : dans le méthanol, en milieu acide, les cinétiques tant de formation que de dissociation du complexe $[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}$ sont très lentes : par suite, l'équilibre peut n'être atteint qu'après un délai assez long, supérieur à 24 heures souvent, si on fait réagir la bathophénanthroline avec un des

membres de l'équilibre (H^+ ou Fe^{++}) avant d'ajouter le second ; il vaut donc mieux, pour obtenir l'équilibre assez rapidement, ajouter la batho-phénanthroline en dernier. Il nous a semblé préférable d'autre part d'opérer une dilution préalable par le méthanol pour éviter également toute réaction susceptible de se produire par suite de surconcentrations locales et de perturber le dosage.

C - Détermination de (H^+)

Pour connaître le pH de nos solutions nous avons essayé d'utiliser le jaune de méthyle (dinéthylaninoazobenzène) qui possède un pK_a égal à 3,4 dans le méthanol. Les maximums d'absorption se situent respectivement à 510 nm (forme acide) et 404 nm (forme alcaline)!

Les résultats obtenus comparativement aux deux longueurs d'onde ont été satisfaisants pour les premières expériences correspondant aux milieux les plus dilués. Mais, pour les suivantes, la précision devient moins bonne et finalement, pour les milieux les plus concentrés, il est impossible de mesurer raisonnablement le pH des solutions. En effet, la variation de densité optique est insuffisante pour être interprétée. D'autre part, le pK_a même de l'indicateur varie fortement avec la force ionique, ce qui nécessite une correction tenant compte de cette donnée (114)!

Devant cette difficulté, nous avons repris le problème sous l'angle théorique en déterminant l'activité des protons en solution à partir de la concentration connue de HCl et en calculant la valeur du coefficient d'activité des ions à partir de la formule simplifiée de DEBYE-HUCKEL.

$$-\log \gamma = 2,0 Z^2 \sqrt{\mu}$$

γ = coefficient d'activité

Z = valence de l'ion

μ = force ionique.

En toute rigueur, cette formule ne s'applique que pour une force ionique

inférieure ou égale à 10^{-2} . Cependant, les valeurs calculées pour les deux dernières expériences, quoiqu'approchées, nous ont donné des résultats suffisamment valables pour ne pas nécessiter l'emploi de la formule corrigée.

Pour calculer μ nous n'avons considéré que la concentration en HCl. En effet, pour les solutions les plus concentrées, la teneur en Fe^{++} est négligeable par rapport à celle de HCl. Quant aux expériences réalisées dans les solutions les plus diluées, la correction due à une teneur relativement élevée en Fe^{++} ($\leq 10\%$ de HCl) est aussi négligeable car elle se produit dans une zone de concentration où une variation légère n'a pratiquement aucune influence sur le coefficient d'activité.

Nous avons vérifié le fait sur la solution la plus diluée, donc la plus défavorable : la constante obtenue après correction du coefficient d'activité diffère de moins de 2 % de celle non corrigée. L'influence de la concentration en Fe^{++} diminuant rapidement avec l'augmentation de HCl, il nous a paru inutile d'effectuer systématiquement la correction. Finalement, les valeurs de H^+ calculées par cette méthode nous ont semblé satisfaisantes donnant notamment une dispersion moins grande des résultats que celles déterminées expérimentalement avec les indicateurs colorés : il semble que dans ce cas on doive tenir compte d'une imprécision supplémentaire due à la mesure expérimentale.

D - Calcul de K'_3

Pour effectuer ce calcul, nous disposons des données suivantes :

- ! concentration totale en Fe^{++} ($2 \cdot 10^{-5} \text{M}$)
- ! concentration totale en bathophénanthroline ($6 \cdot 10^{-5}$ ou $6 \cdot 10^{-4} \text{M}$)
- ! activité de H^+ .

D'autre part, la concentration en complexe $[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}$ peut être calculée à partir de la densité optique de la solution à 530 nm (DO) et de celle obtenue dans les mêmes conditions pour une solution ne contenant

pas de HCl (D_t) où le fer et la bathophénanthroline existent donc entièrement à l'état de complexe, à la concentration $C_o = 2 \cdot 10^{-5}$

$$|Fe(bathophen)_3|^{++} = \frac{C_o \times D_o}{D_t}$$

La différence entre la concentration totale en Fe^{++} , $|Fe|_t^{++}$ et cette donnée expérimentale permet de calculer la concentration de Fe^{++} non complexé $|Fe^{++}|_L$

$$|Fe^{++}|_L = |Fe^{++}|_t - |Fe(bathophen)_3|^{++}$$

D'autre part, la concentration en ion bathophénanthroline peut être obtenue par la différence entre la concentration totale en bathophénanthroline $(bathophen)_t$ et celle du corps fixé sous forme de complexe (en notant que chaque complexe renferme 3 molécules de bathophénanthroline)

$$(bathophen \cdot H^+) = (bathophen)_t - 3 |Fe(bathophen)_3|^{++}$$

Il est donc possible de calculer K'_3 selon

$$K'_3 = \frac{|Fe|_L \cdot |bathophen \cdot H^+|^3}{|Fe(bathophen)_3|^{++} \cdot (H^+)^3}$$

Pour illustrer cette manière de procéder, nous allons maintenant prendre pour exemple les résultats obtenus lors d'une de nos expériences.

Exemple de calcul

Expérience N° 1

$$|Fe^{++}|_t = 2 \cdot 10^{-5} M$$

$$|bathophen|_t = 6 \cdot 10^{-5} M$$

$$|HCl| = 0$$

$$D_t = 0,425$$

Expérience n° 3

$$[\text{Fe}^{++}]_t = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{bathophen}]_t = 6 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{HCl}] = 3 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{DO} = 0,325$$

1°) Calcul de (H^+)

La force ionique $\mu = \frac{1}{2} \sum cZ^2$ est ici égale à la concentration puisque Z (valence des ions) est égale à 1 pour H^+ et Cl^- . Donc

$$\begin{aligned} \mu &= 3 \cdot 10^{-4} \\ \text{d'où } \sqrt{\mu} &= 1,73 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

D'après la formule : $-\log \gamma = 2,0 Z \sqrt{\mu}$ on obtient successivement

$$-\log \gamma = 3,46 \cdot 10^{-2}$$

$$-\log \gamma = 1,965$$

$$\gamma = 0,922$$

En appliquant la formule $(\text{H})^+ = \gamma [\text{H}]^+$

où (H^+) représente l'activité et $[\text{H}^+]$ la concentration on obtient

$$(\text{H})^+ = 0,922 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$$

$$= 2,76 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{et } (\text{H}^+)^3 = 2,12 \cdot 10^{-11}$$

2°) Obtention des autres valeurs nécessaires pour calculer K'_3

La concentration du complexe dans la fiole N° 3 peut être calculée selon

$$\begin{aligned} |\text{Fe (bathophen)}_3|^{++} &= \frac{C_o \cdot D_o}{D_t} \\ &= \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,325}{0,425} \\ &= 1,53 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

La concentration en Fe^{++} libre $|\text{Fe}|_L$ s'obtient par la différence entre la concentration totale en Fe^{++} $|\text{Fe}|_t$ et celle de Fe^{++} complexé

$$\begin{aligned} |\text{Fe}|_L &= |\text{Fe}|_t - |\text{Fe (bathophen)}_3|^{++} \\ &= 2 \cdot 10^{-5} - 1,53 \cdot 10^{-5} \\ &= 0,47 \cdot 10^{-5} \text{ M.} \end{aligned}$$

La concentration en ion bathophénanthroline s'obtient par différence entre les concentrations de bathophénanthroline totale et complexée

$$\begin{aligned} (\text{bathophen} \cdot \text{H}^+) &= (\text{bathophen}) - 3 |\text{Fe (bathophen)}_3|^{++} \\ &= 6 \cdot 10^{-5} - 4,59 \cdot 10^{-5} \\ &= 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{d'où } |\text{bathophen} \cdot \text{H}^+|^3 = 2,8 \cdot 10^{-15}$$

Nous disposons ainsi de toutes les valeurs nécessaires au calcul de K'_3

$$K'_3 = \frac{|\text{Fe}|_L \cdot |\text{bathophen} \cdot \text{H}^+|^3}{|\text{Fe (bathophen)}_3| \cdot (\text{H}^+)^3}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{0,47 \cdot 10^{-5} \cdot 2,8 \cdot 10^{-15}}{1,53 \cdot 10^{-5} \cdot 2,12 \cdot 10^{-11}} \\
 &= 4,31 \cdot 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Nous avons réuni dans le tableau ci-joint, les données expérimentales et les valeurs de K'_3 correspondantes obtenues, selon la méthode que nous venons d'exposer, lors d'une série d'expériences.

E - Interprétation des résultats

Lorsqu'on examine ces résultats, on observe une augmentation faible mais régulière de la constante lorsque la force ionique s'accroît. Il semble donc qu'une correction soit nécessaire pour tenir compte, aux fortes concentrations, d'une variation possible de l'activité d'un des constituants.

Cette correction ne peut concerner H^+ puisque nous avons utilisé effectivement les valeurs de l'activité pour le calcul de K' .

Dans une étude similaire, effectuée sur l'orthophénanthroline, KOLTHOFF et Coll. (124) ont considéré les coefficients d'activité de Fe^{++} et $Fe(o\text{phen})_3^{++}$ comme égaux. Donc, leur rapport égal à 1 ne modifie pas le calcul de K'_3 .

Par contre, ils ont montré que l'ion orthophénanthrolinium voyait son coefficient d'activité se modifier légèrement par augmentation de la force ionique. On peut donc supposer que pour obtenir une valeur réelle de K il faudrait effectuer la correction

$$(\text{bathophen } H^+) = \gamma \cdot |\text{bathophen } H^+|$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$ \text{Fe} _t$					$2 \cdot 10^{-5}$				
$ \text{bathophen} _t$					$6 \cdot 10^{-5}$				
$ \text{HCl} $	0	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$
DO	0,425	0,395	0,325	0,305	0,285	0,272	0,240	0,220	0,200
$K \cdot 10^{-5}$		0,08	4,31	3,98	4,2	3,7	5,8	5,4	7,6
$ \text{Fe} _t$	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$ \text{bathophen} _t$					$2 \cdot 10^{-5}$				
$ \text{HCl} $	10^{-3}	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
DO	0,195	0,165	0,145	0,120	0,120	0,105	0,365	0,195	0,060
$K \cdot 10^{-5}$	6,45	7,3	7,45	8,5	6,15	6,48	11,2	20	32

En se reportant dans la formule K'_3 on obtient (en appelant K''_3 la valeur réelle de K'_3 :

$$K''_3 = \frac{|\text{Fe}|_L^+ \cdot \gamma^3 |\text{bathophen}|^+}{|\text{Fe (bathophen)}_3|^{++} (\text{H}^+)^3}$$

$$= K'_3 \cdot \gamma^3$$

Or γ ne nous est pas connu : on sait simplement que le coefficient varie avec $\sqrt{\mu}$. En traçant la courbe de variation de K'_3 en fonction de $\sqrt{\mu}^3$, il doit être possible d'extrapoler une valeur pour $\mu = 0$.

Etant données les valeurs extrêmes obtenues pour $\sqrt{\mu}^3$ ($2 \cdot 10^{-6}$ et $8 \cdot 10^{-3}$) nous avons tracé la courbe $\log K'_3 = \log \sqrt{\mu}^3$ qui se présente sensiblement comme une droite.

On peut donc en extrapoler la valeur de pK'_3 qui est égale à

$$pK'_3 = 4,5$$

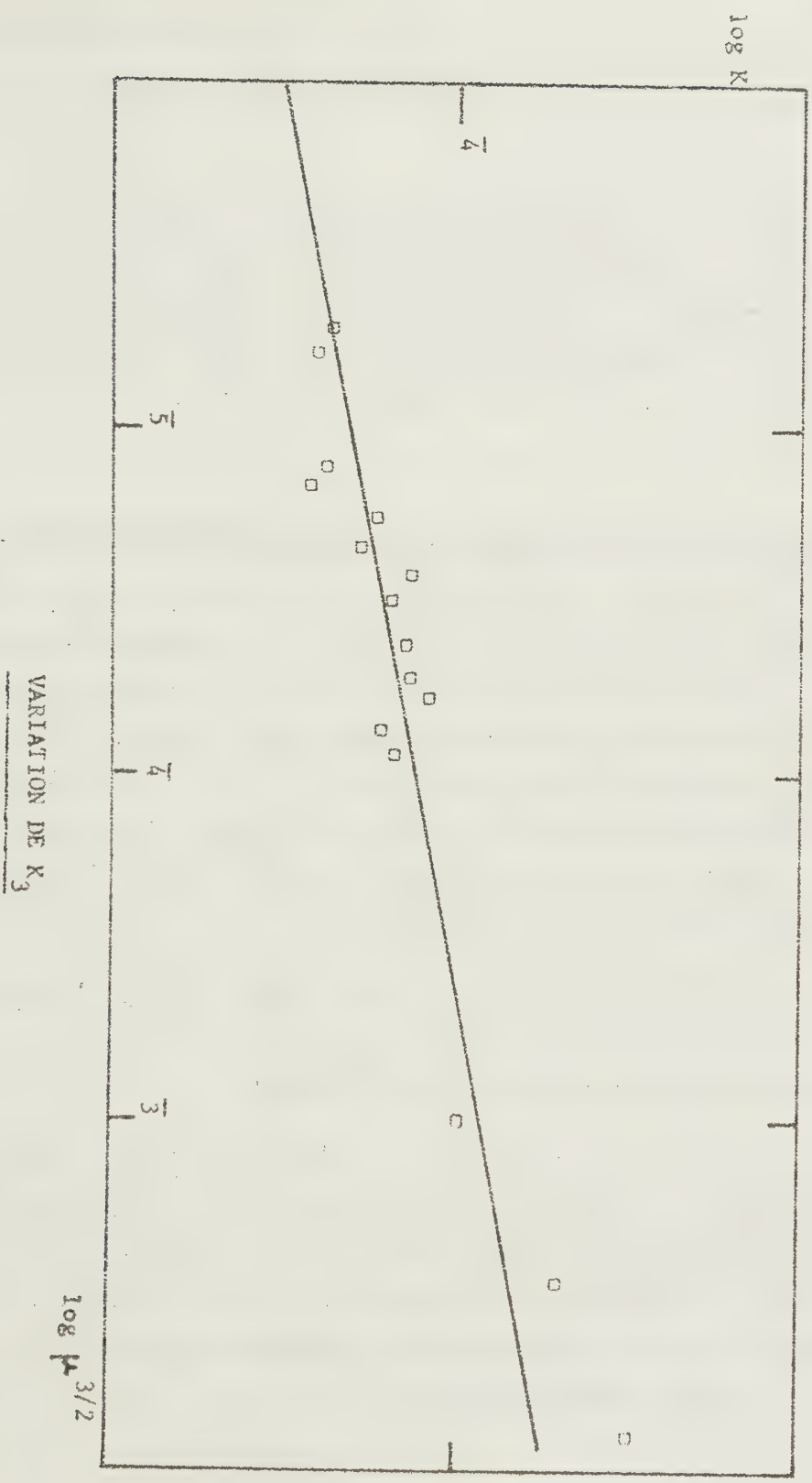
d'où la valeur

$$pK_3 = 3 pK_a + pK'_3$$

$$= (3 \times 6,10) + 4,5$$

$$pK_3 = 22,8$$

Cette valeur est donc en bonne concordance avec celle obtenue par NAKASHIMA et SAKAI (150) en milieu mixte eau-éthanol (90 : 10) : $pK_3 = 22,2$. On sait en effet que les milieux mixtes eau-alcool abaissent le pK des complexes : HAWKINS et Coll. l'ont notamment montré pour le complexe du fer et de l'orthophénanthroline (83). Elle est d'autre part en rapport avec les valeurs proposées pour les complexes de FeII avec diverses phénanthrolines en milieux aqueux : les pK étant voisins de 22.

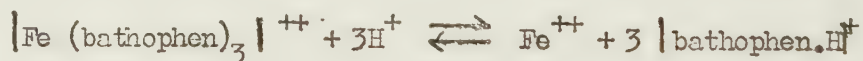


Au total, les résultats obtenus sont satisfaisants et prouvent la valeur de l'équation de base : il faut tenir compte notamment des approximations effectuées et du fait que certaines valeurs interviennent au cube dans les calculs.

Il est d'ailleurs logique que les points s'écartant légèrement de la droite expérimentale se trouvent aux extrémités de celle-ci puisque c'est pour les valeurs correspondantes que les approximations effectuées concernant la force ionique, l'absence de bathophénanthroline libre, la formule de DEBYE-HUCKEL, etc... sont les plus sujettes à caution.

II - ETUDE DE LA REACTION ENTRE E^{+} , Fe^{++} ET LA BATHOPHENANTHROLINE

Lors des premiers essais effectués pour la détermination de K_3 , nous avons rencontré certaines difficultés pour obtenir des densités optiques stables. En effet, selon l'ordre d'addition des réactifs, les valeurs obtenues différaient notablement et en outre évoluaient dans le temps. Une étude plus attentive du phénomène nous a alors montré qu'il était difficile de décomposer un complexe préexistant par addition d'un autre ion également susceptible de réagir avec la bathophénanthroline. Pour préciser ce phénomène, nous avons étudié la cinétique de la réaction :



prise comme exemple de réaction de substitution.

Pour cela nous avons formé le complexe $Fe[(bathophen)_3]^{++}$ en faisant réagir les composants en proportions stoechiométriques, puis, après un contact de quelques minutes, nous avons dilué la solution obtenue avec de l'acide chlorhydrique à différentes concentrations. Nous avons ensuite suivi pour chacune des solutions la disparition du complexe en mesurant à intervalles réguliers la densité optique à 530 nm.

A - MODE OPERATOIRE

Comme pour les expériences précédentes, toutes les solutions ont été réalisées dans le méthanol. Dans des fioles jaugées de 25 ml nous avons fait réagir 0,5 ml de solution 10^{-3} M de sel de Mohr avec 1,5 ml d'une solution 10^{-3} M de bathophenanthroline. Après quelques minutes, nous avons dilué avec un volume aussi grand que possible de méthanol, ajouté le volume désiré de HCl 0,1 N ou N puis complété à 25 ml avec du méthanol.

Les volumes des solutions acides étaient les suivantes :

	1	2	3	4	5	6	7	8
HCl 0,1 N	0,5	1	2	2,5	5	10	20	
HCl N								20

Après agitation, nous avons mesuré la densité optique des solutions à intervalles réguliers :

pour les solutions 5, 7 et 8, toutes les 5 minutes pendant la 1ère heure, puis toutes les 10 minutes pendant les 2 heures suivantes, enfin toutes les demi-heures pendant les 5 heures suivantes ;

pour les solutions 1 à 7, les déterminations ont été effectuées après 2 heures, 5 heures, 17 heures, 23 heures, 26 heures 30 et 43 heures.

Les mesures ont été effectuées à 25°, avec un spectrophotomètre "Maroc" Jobin-Yvon ou un spectrophotomètre Zeiss PMQ II.

B - ETUDE DE LA CINETIQUE

D'après la formule de la réaction, nous avons supposé que la vitesse était de la forme :

$$V = k_1 [\text{Fe (bathophen)}_3]^{1/2} \cdot (\text{H}^+)^n$$

Pour le vérifier, nous avons procédé en 2 temps : pour chacune des solutions, nous avons étudié l'ordre de la réaction et déterminé la constante de vitesse. Ces résultats étant valables pour une concentration en HCl fixée, nous les avons ensuite comparés entr'eux et étudié leur variation en fonction du pH.

1°) Vitesse de réaction pour un pH donné

Pour effectuer cette étude, nous avons tracé les courbes donnant, en fonction du temps, la variation de la concentration (représentée par la densité optique à 530 nm) puis celles reliant le temps au logarithme de cette concentration.

L'examen des courbes obtenues pendant 8 heures avec les solutions 5, 7 et 8 montre sans conteste que la réaction est du 1er ordre par rapport à la concentration du complexe : la courbe reliant le logarithme au temps est en effet une droite et ne s'en écarte légèrement que pour les valeurs comprises entre 5 et 8 heures pour les solutions 5 et 7.

Dans les expériences réalisées sur une période plus longue, la forme des courbes est plus complexe. En effet la même relation linéaire existe entre temps et logarithme de la concentration. Mais ceci n'est valable que pour le début de la courbe et plus précisément pendant les 5 premières heures. Au delà, la courbe expérimentale s'écarte de la droite, ce qui traduit l'influence de l'équilibre qui limite la vitesse apparente de la réaction.

On peut également remarquer sur ces courbes, comme sur les courbes reliant temps et densité optique, que l'équilibre n'est pas atteint complètement après 43 heures, mais que c'est avec les solutions les plus concentrées en acide qu'on en est le plus proche.

A l'aide des valeurs obtenues sur 5 heures, nous avons calculé de manière classique la constante de vitesse de la réaction de 1er ordre. Nous avons pour cela effectué la différence entre les logarithmes népériens des concentrations C_1 et C_2 obtenues aux 2 instants t_1 et t_2 . On peut alors calculer la constante d'après la relation :

$$\ln C_1 - \ln C_2 = k (t_2 - t_1)$$

ou k représente la constante de vitesse.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

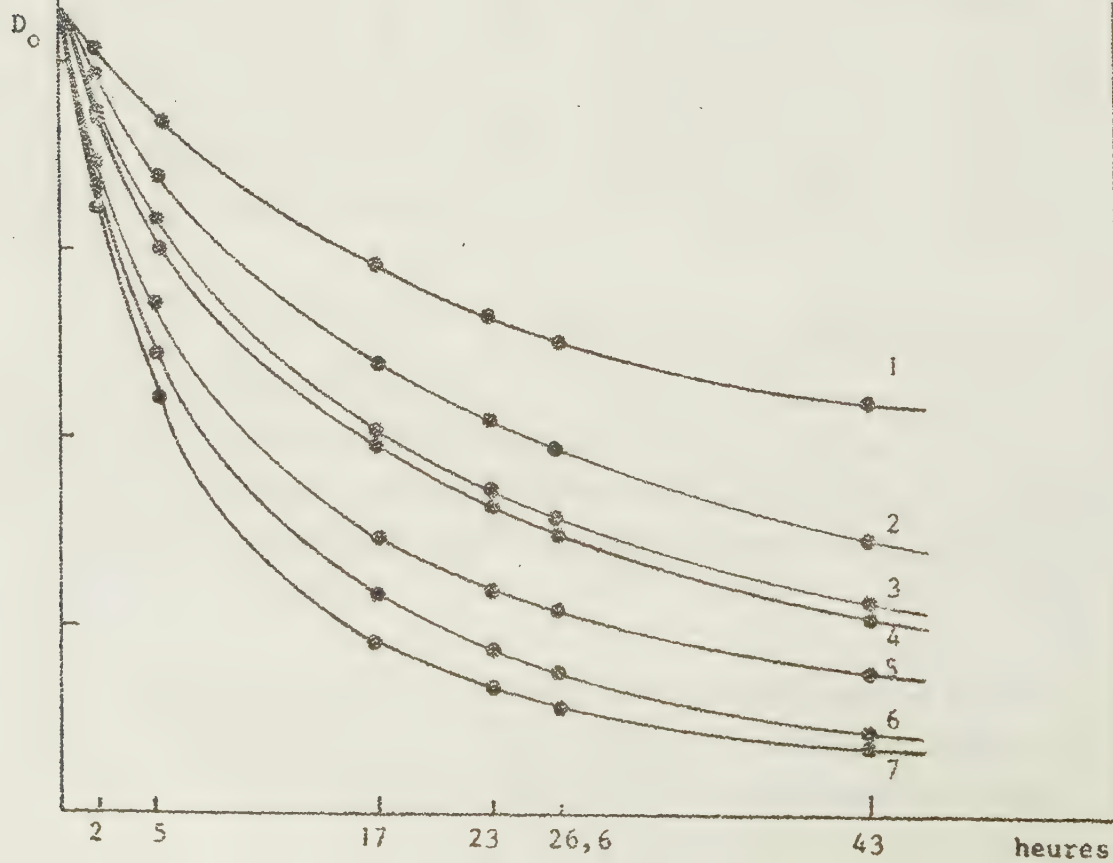
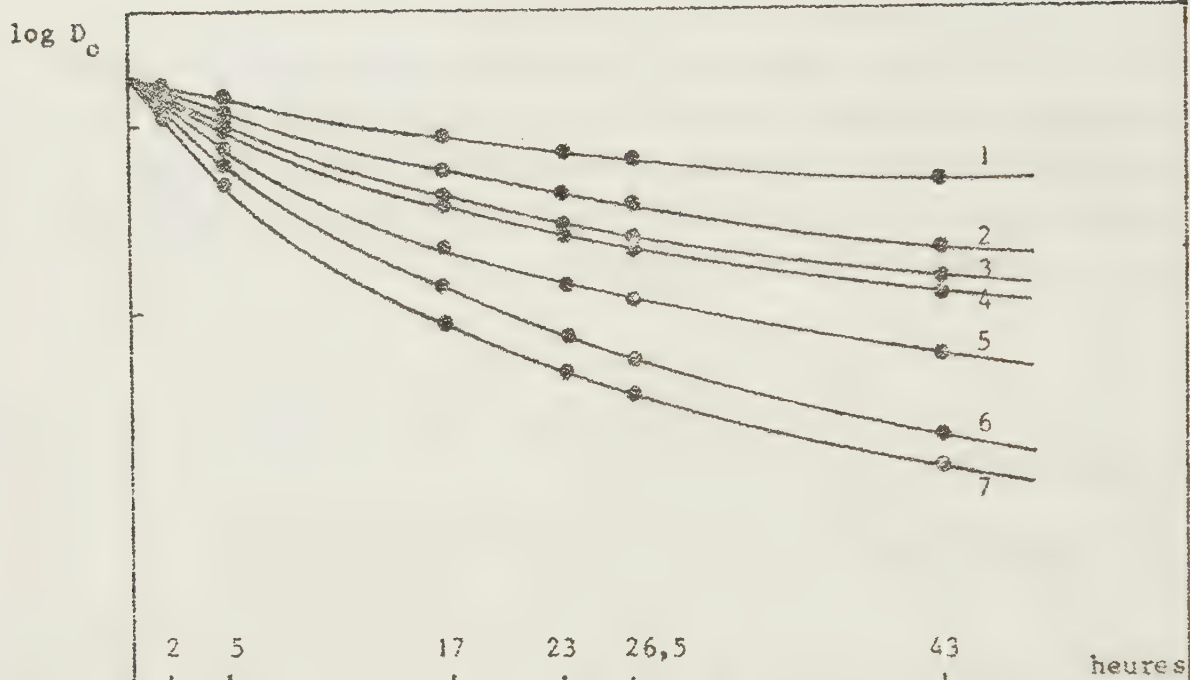
Solution	1	2	3	4	5	6	7	8
$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0358	0,0490	0,0617	0,0725	0,0955	0,11	0,132	0,178
$\log k$	$\bar{2},55$	$\bar{2},69$	$\bar{2},79$	$\bar{2},86$	$\bar{2},98$	$\bar{1},04$	$\bar{1},12$	$\bar{1},25$

2°) Etude de k en fonction du pH

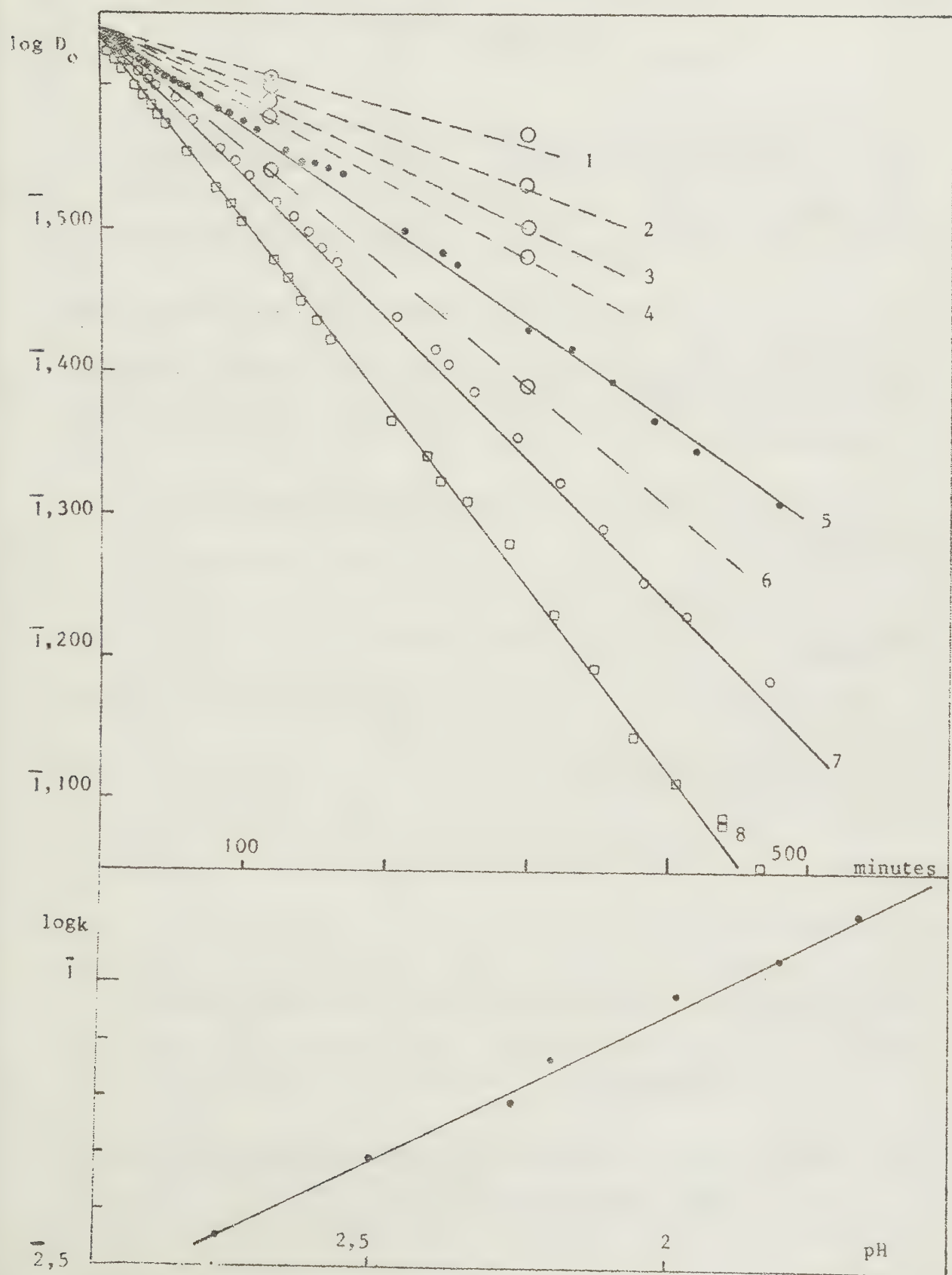
On voit d'après ces valeurs que la constante de vitesse varie de manière importante avec la teneur en acide - comme cela était d'ailleurs prévisible d'après l'allure des courbes. Nous avons cherché à obtenir une relation entre ces données et pour cela nous avons tracé la courbe reliant $\log k$ au pH.

Pour les raisons déjà exposées lors de la détermination de K_3 , c'est-à-dire la difficulté d'obtenir le pH des solutions expérimentalement avec une précision suffisante - nous avons préféré calculer sa valeur à partir de la

CINETIQUE DE DISSOCIATION (I)



CINETIQUE DE DISSOCIATION (II)



concentration en HCl et du coefficient d'activité obtenu d'après la formule de DEBYE-HUCKEL.

$$-\log \gamma = 2,0 Z^2 \sqrt{\mu}$$

Cette formule simplifiée nous a donné des résultats satisfaisants sauf pour la solution n° 8 (à concentration trop forte en acide) où le pH calculé ainsi est manifestement trop élevé. Nous avons donc écarté cette valeur et avons rassemblé les autres résultats dans le tableau suivant :

Solution	1	2	3	4	5	6	7
pH	2,79	2,52	2,27	2,20	1,98	1,80	1,66

La courbe $\log k = f(\text{pH})$ obtenue d'après ces données est une droite de pente $1/2$.

3°) Calcul

Pour un pH donné, nous avons pu voir que la réaction était du premier ordre par rapport à la concentration du complexe.

Donc dans la formule générale :

$$V = K \cdot (H^+)^n \cdot |Fe(bathophen)_3|^n$$

nous avons $n = 1$

Quant à la constante k déterminée dans ces conditions, elle correspond en réalité à :

$$k = K \cdot (H^+)^n$$

Pour déterminer K et n nous pouvons écrire cette relation sous la forme :

$$\begin{aligned} \log k &= \log K + n \log (H^+) \\ \log K &= n \text{ pH} \end{aligned}$$

La pente de la droite $\log k = f(\text{pH})$ que nous avons tracée précédemment nous donne donc directement la valeur de n .

$$n = 1/2$$

Quant à K il est possible de l'obtenir en extrapolant la droite jusqu'à $\text{pH} = 0$; on a alors $\log k = \log K$

Cette détermination nous a donné la valeur suivante :

$$K = 0,89 \text{ h}^{-1} \cdot n^{1/2} \cdot 1^{1/2}$$

La formule globale que nous proposons est donc la suivante :

$$V = 0,89 \text{ Fe(bathophen)}_3 \cdot (\text{H}^+)^{1/2}$$

C - INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Il semble donc à priori qu'il existe une bonne concordance entre nos prévisions et les résultats obtenus. Pour la justifier, nous pouvons d'ailleurs invoquer plusieurs exemples proches, où la cinétique permet d'envisager l'intervention du proton dans la réaction de dissociation.

Par exemple pour les complexes $[\text{Fe}(\text{dipyridyl})_3]^{++}$ (9) et $[\text{Fe}(\text{o phen})_3]^{+++}$ (143) le mécanisme proposé comporte la rupture d'une des 6 liaisons N-Fe, la fixation d'un proton sur l'azote et la dissociation rapide du dérivé formé.

Pour $[\text{Fe}(\text{o phen})_3]^{++}$, un processus similaire semble probable en milieu acide - puisque certains auteurs ont signalé l'existence de dérivés du type $[\text{Fe}(\text{o phen})_3 \text{H}]^{+++}$ (84) - comme en milieu alcalin où la concentration en ions OH^- intervient sur la vitesse de réaction, sans doute par fixation d'un groupement OH^- sur 1 ion Fe^{++} après rupture d'une liaison N- Fe^{++} .

On peut donc envisager par analogie pour la bathophénanthroline un phénomène de compétition au niveau de l'azote entre Fe^{++} et le proton amenant la création d'un composé d'addition instable et rapidement dissocié.

Malgré cela , toutes les expériences réalisées pour le complexe $[\text{Fe}(\text{o phen})_3]^{++}$ en milieu aqueux (23,125) comme dans le méthanol ou en milieu mixte eau-méthanol (185) ont prouvé que la cinétique de dissociation était indépendante du pH.

D'autre part SCHILT (177) a pu montrer que les composés $[\text{Fe}(\text{Ophen})_3 \text{H}]^{+++}$ précédemment invoqués étaient en réalité des dérivés d'oxydation du type $[\text{Fe}(\text{o phen})_3]^{+++}$

Il peut donc sembler étonnant que les résultats trouvés pour l'ortho et la bathophenanthroline soient si différents. L'article de SEIDEN (185) peut toutefois fournir une explication : Cet auteur a montré pour l'orthophénanthroline que l'anion pouvait jouer un rôle dans le mécanisme de dissociation du complexe dans le méthanol. La question s'est alors posée de savoir si l'élément actif fourni par HCl était bien le proton, comme nous l'avions supposé, ou s'il ne fallait pas envisager l'intervention de l'ion Cl^- .

Pour résoudre le problème et comparer l'influence relative des différents facteurs, nous avons repris plusieurs expériences. Le but étant essentiellement qualitatif, nous avons opéré dans des conditions proches de celles employées précédemment, mais toutefois moins rigoureuses - notamment en ce qui concerne la température qui était celle du laboratoire, et la teneur en eau du méthanol. Par suite, les constantes proposées n'ont qu'une valeur approchée mais suffisante pour le but que nous nous sommes fixé.

1°) Influence de l'acidité

Nous avons tout d'abord employé deux acides différents : CCl_3COOH (en solution $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) et H_2SO_4 (en solution 0,4 M).

Les constantes correspondantes ont été trouvées égales respectivement à 0,02 et $0,005 \text{ h}^{-1}$.

Lorsqu'on compare ces valeurs et celle obtenue pour un milieu HCl $8 \cdot 10^{-3}$ M ($k = 0,06 \text{ h}^{-1}$) on constate que le proton n'est pas le facteur essentiel de la réaction ; la constante obtenue pour une solution concentrée de H_2SO_4 est en effet plus faible que pour une solution plus diluée de HCl ou de CCl_3COOH .

C'est donc sans doute l'anion qui joue ici le rôle primordial : on voit que les ions Cl^- et CCl_3COO^- ont des propriétés assez proches alors que $\text{SO}_4^{=}$ semble beaucoup moins actif.

2°) Influence de l'anion

Pour préciser le rôle de l'anion, nous avons tout d'abord remplacé les acides par des sels se dissociant bien dans le méthanol et dont le cation ne réagit pas avec la bathophenanthroline (NaCl , KCl , LiNO_3 en solution 10^{-2} M, NaSO_4 à saturation). Dans ces conditions nous avons pu constater qu'il ne se produisait aucune variation de densité optique.

Par contre avec ZnCl_2 dont le cation forme un complexe stable avec la bathophenanthroline nous avons obtenu une cinétique voisine de celle trouvée pour CCl_3COOH ($k = 0,01$ pour une concentration de $8 \cdot 10^{-3}$ M)

On peut donc conclure que la présence de l'anion joue un rôle important dans le mécanisme de dissociation mais que son action doit se trouver complétée par celle du cation : celui-ci doit être capable de fixer la bathophenanthroline sous forme de complexe et inhiber ainsi la réaction inverse.

3°) Mécanisme d'action

Comme nous aurons l'occasion de le revoir, la formation de sels non dissociés entre les complexes de la bathophenanthroline et de nombreux anions est extrêmement fréquente. Les liaisons ainsi formées peuvent modifier la structure du complexe et entraîner une variation de la

stabilité, l'action de l'anion pouvant se traduire, selon la nature de la liaison, par une catalyse ou une inhibition de la réaction de dissociation. Pour trancher entre ces deux possibilités, nous avons opéré avec différentes solutions : $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ ou KCl , en modifiant les concentrations respectives et l'ordre d'addition des réactifs. Nous avons pu constater ainsi que l'addition de Na_2SO_4 ne fait pas varier la vitesse de réaction obtenue avec HCl seul.

De même, en présence d'un excès de H_2SO_4 , la vitesse dépend essentiellement de la concentration en halogénure. Il est donc clair que l'ion SO_4^{2-} ne joue aucun rôle inhibiteur de la réaction mais que l'ion Cl^- l'accélère.

4°) Influence de l'eau

SEIDEN (185) avait pu observer un changement marqué de cinétique dans des milieux de concentration variable en eau-méthanol. Nous avons repris l'expérience en nous limitant à un milieu renfermant 20 % d'eau. Fait assez remarquable, les constantes de vitesse obtenues dans ces conditions avec des solutions de CCl_3COOH ou de ZnCl_2 $7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ou de H_2SO_4 0,35 M sont pratiquement les mêmes ($k = 0,06$) ce qui prouve bien le rôle essentiel de la teneur en eau.

D - CONCLUSIONS

De toutes ces expériences on peut tirer trois conclusions qui semblent incontestables :

- tout d'abord, la réaction est du premier ordre par rapport à la concentration du complexe.
- d'autre part, les cations présents en solution ne semblent pas intervenir dans le mécanisme de la réaction sauf pour fixer la bathophénanthroline libérée.
- par contre la nature de l'anion comme celle du solvant est fondamentale et influe fortement sur la vitesse de la réaction.

Par ailleurs en comparant nos résultats à ceux publiés pour l'orthophénanthroline, on peut constater une différence importante : la vitesse est beaucoup plus lente pour la batho que pour l'orthophénanthroline puisque dans nos expériences l'équilibre n'est souvent atteint qu'après 48 heures alors qu'avec l'orthophénanthroline, il suffit de quelques heures pour y parvenir.

L'étude du mécanisme de la réaction à partir de ces données est délicate. Pour aborder le problème nous avons rassemblé les résultats publiés, pour l'orthophénanthroline, dans différents articles afin de les comparer à ceux que nous avons obtenus pour la bathophénanthroline. On constate ainsi que dans l'eau, les seuls ions capables d'augmenter la vitesse de dissociation sont pratiquement OH^- , CN^- et N_3^- alors que dans le méthanol, le nombre en est beaucoup plus élevé (par exemple, Cl^-).

Aucune théorie d'ensemble ne tient compte de toutes les données, notamment du rôle joué par le solvant et de la nature de l'ion. Cependant le mécanisme proposé par MARGERUM (215) pour le milieu aqueux semble valable de manière générale : le complexe $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{++}$ possède normalement un certain nombre de molécules de solvant fixées entre les trois molécules d'agent complexant.

Dans certaines conditions, qui dépendent notamment de l'affinité du solvant pour le coordinat et des propriétés de l'ion, ces molécules de solvant peuvent être remplacées par certains anions qui ont alors la possibilité de réagir avec le complexe : notamment par création de liaisons entre les orbitales π de l'anion et les orbitales d antiliantes de Fe^{++} , ou par la création de paires d'ions. Dans les deux cas, il en résulte une destabilisation de la liaison Fe^{++} - orthophénanthroline et par suite une augmentation de la vitesse de dissociation. D'après cette théorie il s'agit donc d'une réaction du type $\text{S}_{\text{N}}2$, c'est-à-dire d'une réaction de substitution nucléophile binoléculaire ou l'étape intermédiaire, lente, consiste dans la formation d'un corps activé - complexe heptacoordonné ou paire d'ion se dissociant ensuite rapidement.

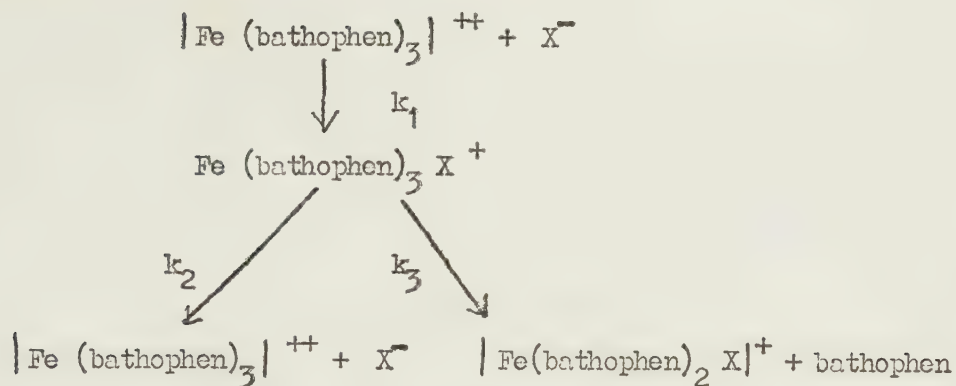
La vitesse de formation du dérivé activé semble dans ce cas dépendre du caractère nucléophile de l'anion et de son affinité pour Fe^{++} , ce qui correspond assez bien avec les observations effectuées. Cela explique notamment les différences rencontrées en milieu aqueux et dans le méthanol : étant donné le large excès du solvant, dans le premier cas seul un anion ayant une affinité pour Fe^{++} largement supérieure à celle de l'eau pourrait agir. Enfin cette théorie propose un mécanisme permettant la rupture d'une liaison particulièrement stable, conséquence du diamagnétisme du complexe.

Ce type de réaction valable pour l'orthophénanthroline le semble également pour la bathophénanthroline ; nous en voulons pour preuve la similitude observée dans l'influence de l'eau et des différents anions. La présence des six groupements phényles supplémentaires explique sans doute la différence de vitesse observée.

Elle se traduit :

- par un empêchement stérique, qui limite la possibilité d'approche de l'ion Fe^{++} par les anions.
- par une diminution de la polarité du complexe qui diminue partiellement la possibilité d'une attaque nucléophile.
- par une augmentation de la stabilité due à un accroissement des possibilités de résonance sur l'ensemble du complexe.

Notons que ce mécanisme peut rendre compte de l'ordre fractionnaire observé pour l'anion. En effet, la vitesse observée est en réalité la résultante de 3 vitesses :



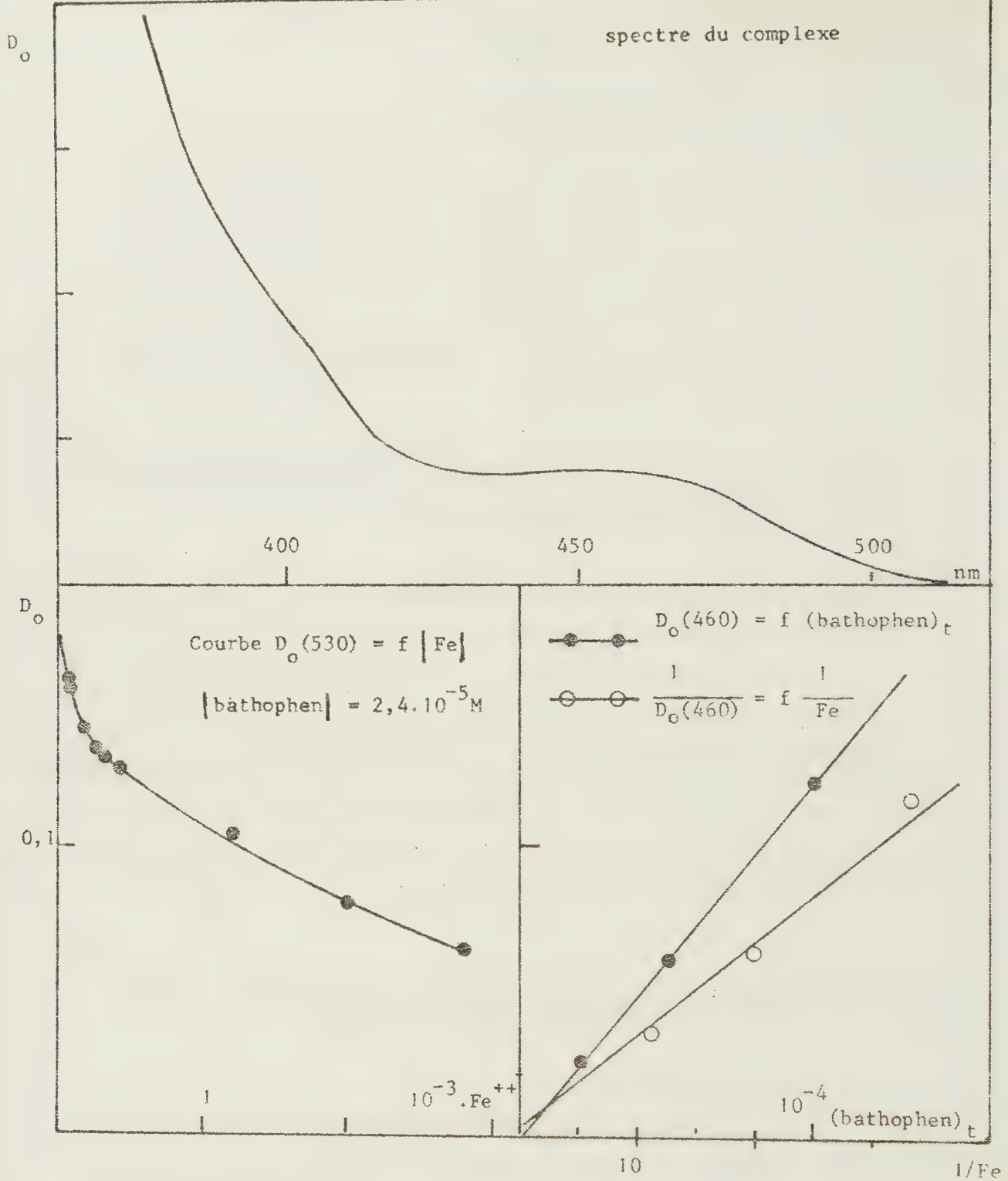
La quantité de $|Fe(bathophen)_2 X|^+$ formée à partir du complexe excité dépend notamment du rapport de k_2 et k_3 et de la stabilité des liaisons entre Fe et les 2 agents complexants.

Il va sans dire qu'une telle hypothèse mériterait une étude beaucoup plus poussée, notamment pour relier plus rigoureusement la variation de la vitesse de réaction aux propriétés de l'anion et pour préciser l'influence du solvant sur la cinétique. Ceci nous entraînerait toutefois au-delà du but que nous nous sommes fixé : préciser les conditions opératoires à utiliser pour la détermination de K_3 . Nous pouvons cependant conclure que la lenteur de la réaction qui nous permet de classer le complexe dans le groupe des complexes "inertes" selon TAUBE (200) justifie la technique que nous avons utilisée.

III - ETUDE D'AUTRES COMPLEXES OBTENUS AVEC Fe II

A - Mise en évidence

Lorsqu'on augmente la concentration en Fe II dans une solution de complexe $|Fe(bathophen)_3|^{++}$, on constate peu à peu une diminution de la coloration rouge caractéristique en même temps que se développe une teinte jaune appréciable à l'oeil. On peut objectiver le phénomène en traçant la courbe donnant la densité optique à 530 nm en fonction de la concentration en Fe^{++} pour une concentration constante en bathophenanthroline (voir figure). Cependant il reste toujours une faible coloration rouge qui empêche d'étudier le spectre du dérivé formé.

ETUDE DU COMPLEXE $\text{Fe}(\text{bathophen})$

Si on opère en milieu acide et en présence d'un excès de Fe^{++} , la seule coloration visible est celle du complexe jaune. On peut obtenir le spectre caractéristique qui possède un pic à 460 m μ . Nous en donnons par ailleurs un exemple obtenu dans les conditions suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{bathophenanthroline} & = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 & = 2 \cdot 10^{-2} \text{ N} \\ \text{Fe}^{++} & = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{array}$$

La faible densité optique observée traduit toutefois la valeur peu importante du coefficient d'extinction correspondant, ce qui rend très difficile la détermination de l'absorption due à ce corps en présence du complexe à trois molécules qui absorbe fortement à 460 m μ .

Le problème se pose de connaître la nature du corps coloré en jaune. KOLTHOFF pour sa part (115, 125) a montré qu'avec l'orthophénanthroline, les complexes à 1 et 2 molécules de coordinat pouvaient être responsable de la coloration. Toutefois cet auteur admet qu'en solution, en présence d'un excès important de Fe^{++} , on ne rencontre pratiquement que les complexes à 1 et 3 molécules. Cette théorie est également admise par IRVING et MELLOR (93,94) et BANKS et BYSTROFF (6). Il n'existe pratiquement pas de valeurs de K_1 et K_2 publiées pour les complexes de Fe II avec les dérivés de l'orthophénanthroline : seule la valeur de k_1 :

$$k_1 = \frac{[\text{Fe}] \cdot [\text{ophen}]}{[\text{Fe} \cdot (\text{ophen})]} = 1,3 \cdot 10^{-6}$$

a été déterminée (125) pour l'orthophénanthroline.

Cependant, on admet généralement qu'avec cet ion on a $k_3 \gg k_1 \gg k_2$

Si pour la bathophenanthroline on admet en première approximation que $k_1 = k_2$ en rappelant que

$$k_1 = \frac{|\text{Fe}| \cdot |\text{bathophen}|}{|\text{Fe (bathophen)}|}$$

d'où

$$\text{bathophen} = k_1 \frac{|\text{Fe (bathophen)}|}{|\text{Fe}|}$$

et

$$k_2 = \frac{|\text{Fe (bathophen)}| \cdot |\text{bathophen}|}{|\text{Fe (bathophen)}_2|}$$

on tire que

$$k_2 = \frac{k_1 \cdot |\text{Fe (bathophen)}|^2}{|\text{Fe}| \cdot |\text{Fe (bathophen)}_2|}$$

$$\text{d'où } |\text{Fe}| \cdot |\text{Fe (bathophen)}_2| = |\text{Fe (bathophen)}|^2 \quad (k_1 \neq k_2)$$

étant donné l'excès de Fe^{++} nécessaire pour obtenir expérimentalement la transformation d'une fraction de $|\text{Fe (bathophen)}_3|$ en complexe à nombre inférieur de coordinat, on a forcément

$$|\text{Fe}| > |\text{Fe (bathophen)}|$$

donc

$$|\text{Fe}| \gg |\text{Fe (bathophen)}|^2$$

On en déduit que :

$$|\text{Fe (bathophen)}_2| \ll |\text{Fe (bathophen)}|^2$$

et que par suite la concentration en complexe à 2 molécules de ligand est négligeable par rapport à celle de complexe à 1 molécule.

On peut le vérifier lorsque la coloration rouge est nulle et qu'on peut déterminer la concentration en complexe jaune à 460 nm. Cette vérification n'est donc possible pratiquement qu'en milieu acide.

En effet, en supposant que le dérivé formé est uniquement $[\text{Fe}(\text{bathophen})]$, on a les équilibres suivants :

$$k_a = \frac{[\text{bathophen}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{bathophen} \text{ H}^+]} \quad (1)$$

$$k_1 = \frac{[\text{bathophen}] \cdot [\text{Fe}]}{[\text{Fe}(\text{bathophen})]} \quad (2)$$

En calculant $[\text{bathophen}]$ dans (2) et reportant en (1) on tire

$$[\text{bathophen} \text{ H}^+] = \frac{k_1}{k_a} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}]} \cdot [\text{Fe}(\text{bathophen})]$$

Or

$$\begin{aligned} (\text{bathophen})_t &= [\text{Fe}(\text{bathophen})] + [\text{bathophen} \text{ H}^+] \\ &= [\text{Fe}(\text{bathophen})] \left[1 + \frac{k_1}{k_a} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}]} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

ou

$$[\text{Fe}(\text{bathophen})] = \frac{[\text{Fe}] [\text{bathophen}]_t}{[\text{Fe}] + \frac{k_1}{k_a} [\text{H}^+]} \quad (4)$$

A concentration constante en Fe^{++} et H^+ , $[\text{Fe}(\text{bathophen})]$ doit être proportionnel à $[\text{bathophen}]_t$.

Pour le vérifier nous avons réalisé l'expérience suivante :

Pour une concentration constante de H_2SO_4 (égale à 10^{-2} M) et de Fe^{++} (égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) nous avons fait varier la concentration en bathophenanthroline (respectivement $2 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-4} M). La courbe reliant

la densité optique à 460 nm à la concentration est bien une droite (voir figure)

D'autre part, l'équation (4) peut s'écrire :

$$\frac{1}{[\text{Fe (bathophen)}]} = \frac{1}{[\text{bathophen}]_t} \left[1 + \frac{k_1}{k_a} [\text{H}^+] \frac{1}{[\text{Fe}]} \right]$$

A concentrations totales en bathophénanthroline et en H^+ constantes, la courbe reliant

$$\frac{1}{[\text{Fe (bathophen)}]} \quad \text{à} \quad \frac{1}{[\text{Fe}]}$$

doit être une droite.

Nous avons voulu également le vérifier de la manière suivante : à une concentration constante en bathophénanthroline ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) et en $\text{H}_2 \text{SO}_4$ (10^{-2}M) nous avons ajouté des quantités variables de Fe^{++} pour obtenir une concentration finale égale respectivement à 3, 5 et $9 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Nous avons calculé

ainsi que l'inverse de la densité optique à 460 nm.

$\frac{1}{[\text{Fe}]}$

La courbe obtenue est bien une droite (voir figure).

Dans ces conditions le complexe formé ne renferme donc effectivement qu'une molécule de coordina.

La même expérience n'est pas réalisable en milieu neutre par suite de l'absorption importante du complexe coloré en rouge dans cette région.

Nous admettons cependant qu'en présence d'un excès de Fe^{++} on ne rencontre en solution que les complexes $[\text{Fe (bathophen)}_3]$ et $[\text{Fe (bathophen)}_4]$.

B - Constante de dissociation de $[\text{Fe (bathophen)}]$

On peut calculer cette constante k_1 à partir de K_3 .

En effet, des valeurs

$$k_1 = \frac{|\text{Fe}| \cdot |\text{bathophen}|}{|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})|}$$

$$k_3 = \frac{|\text{Fe}| \cdot |\text{bathophen}|^3}{|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})_3|}$$

o on tire respectivement :

$$|\text{bathophen}| = k_1 \cdot \frac{|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})|}{|\text{Fe}|} = \frac{\sqrt[3]{K_3} \cdot \sqrt[3]{|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})_3|}}{\sqrt[3]{|\text{Fe}|}}$$

d'où

$$k_1 = \sqrt[3]{K_3} \times \sqrt{\frac{|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})_3|}{|\text{Fe}|}} \times \frac{|\text{Fe}|}{|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})|}$$

$$k_1 = \sqrt[3]{K_3} \times \sqrt[3]{\frac{|\text{Fe}|^2}{|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})| \cdot |\text{Fe} \quad (\text{bathophen})_3|}}$$

Pour obtenir k_1 , connaissant K_3 il faut donc réaliser un équilibre et déterminer $|\text{Fe}|$, $|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})|$ et $|\text{Fe} \quad (\text{bathophen})_3|$

1°) Mode opératoire

Nous avons effectué une série d'expériences où pour une concentration fixe en bathophenanthroline égale à $2,4 \cdot 10^{-5} \text{M}$, nous avons fait varier la concentration en Fe^{++} de $5 \cdot 10^{-5}$ à $2,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$. En outre, un tube contenait la quantité théorique de $\text{Fe}^{++}(8 \cdot 10^{-6})$ nécessaire pour obtenir le complexe



Les résultats sont résumés dans la courbe montrant la variation de densité optique en fonction de Fe^{++} et dans un tableau avec les constantes correspondantes.

2°) Calcul des valeurs nécessaires

Soit DT la densité optique à 530 nm de l'expérience témoin, correspondant à une concentration Co en $Fe(bathophen)_3$ égale à $8 \cdot 10^{-6} M$. Soit DO la densité optique mesurée dans l'une des expériences. La concentration en complexe $|Fe(bathophen)_3|$ est donc :

$$|Fe(bathophen)_3| = \frac{Co \times DO}{DT}$$

La différence entre la concentration totale de bathophenanthroline et celle de la bathophenanthroline contenue dans le complexe à 3 molécules est égale à la concentration du complexe à une molécule :

$$|Fe(bathophen)| = (bathophen)_t - 3 |Fe(bathophen)_3|$$

On peut enfin obtenir Fe par différence entre la concentration totale en Fe^{++} , Fe_t et la concentration en Fe^{++} complexé :

$$|Fe| = |Fe|_t - [|Fe(bathophen)| + |Fe(bathophen)_3|]$$

A partir de ces valeurs on peut calculer successivement

$$\frac{|Fe(bathophen)|}{|Fe(bathophen)_3|} \quad \text{et} \quad \frac{|Fe|}{|Fe(bathophen)_3|} \quad \text{puis} \quad \sqrt[3]{\frac{|Fe|}{|Fe(bathophen)_3|}^2}$$

3°) Exemple de calcul

<u>Témoin</u>	$ Fe = 8 \cdot 10^{-6}$
	$ bathophen = 2,4 \cdot 10^{-5}$
DT	$= 0,172$

Expérience N° 1 : voir page suivante.

Expérience n° 1

$$\begin{aligned} |\text{Fe}|_t &= 8,10^{-5} \\ |\text{bathophen}| &= 2,4 \cdot 10^{-5} \\ \text{Do} &= 0,154 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\text{Fe (bathophen)}_3| &= \frac{8,10^{-6} \times 0,154}{0,172} \\ &= 7,17 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\text{Fe (bathophen)}| &= 2,4 \cdot 10^{-5} - 3 \times 7,17 \cdot 10^{-6} \\ &= 2,5 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\text{Fe}| &= 8,10^{-5} - \left| 2,5 \cdot 10^{-6} + 7,17 \cdot 10^{-6} \right| \\ &= 70,3 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\frac{|\text{Fe (bathophen)}|}{|\text{Fe (bathophen)}_3|} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{7,17 \cdot 10^{-6}} = 0,348$$

$$\frac{|\text{Fe}|}{|\text{Fe (bathophen)}_3|} = \frac{70,3 \cdot 10^{-6}}{7,17 \cdot 10^{-6}} = 9,81$$

$$\sqrt[3]{9,81}$$

$$= 4,58$$

K_1

$$= \frac{4,58}{0,348} \cdot \sqrt[3]{K_3}$$

$$= 13,1 \sqrt[3]{K_3}$$

Nous avons rassemblé les différentes valeurs obtenues dans le tableau ci-joint.

	Témoïn	1	2	3	4	5	6	7
Bathophen	← - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	$2,4 \cdot 10^{-5}$	- - - - -	- - - - -	→
Fe] _f	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
D.O.	0,172	0,154	0,140	0,133	0,130	0,127	0,079	0,063
$k_1 = \sqrt[3]{K_3} \times$		13,1	12,5	12,4	15,1	15,2	17,8	18,6

4°) Discussion

Ces valeurs présentent une bonne stabilité, compte-tenu de la variation importante de concentration en Fe^{++} .

On note toutefois une légère variation qui peut s'expliquer, pour les valeurs les plus basses, par une légère perturbation due à la présence éventuelle du complexe $[\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++}$ pour un faible excès de Fe^{++} et pour les valeurs les plus élevées, par une légère variation de coefficients d'activité des différents constituants. Aussi, avons nous pris pour valeur de coefficient celle moyenne de 15.

$$k_1 = 15 \sqrt[3]{K_3}$$

Or $\text{p}K_3 = 22,8$

$$K_3 = 1,58 \cdot 10^{-23}$$

$$\sqrt[3]{K_3} = 2,51 \cdot 10^{-8}$$

d'où $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-7}$

$$\underline{\text{p}k_1 = 6,4}$$

C - Etude de k_2

Nous avons précédemment supposé négligeable la concentration en $[\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++}$ rencontrée en solution. Nous avons vu toutefois que les valeurs de k_1 déterminées pouvaient se trouver entachées d'erreur pour les solutions où l'excès de bathophenanthroline est peu important, où la probabilité de trouver $[\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++}$ est donc la plus grande.

Pour ces solutions nous avons essayé de calculer k_2 , constante d'équilibre de la réaction



selon la formule

$$k_2 = \frac{[\text{Fe} \cdot \text{bathophen}]^{++} \times [\text{bathophen}]}{[\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++}}$$

espérant ainsi trancher définitivement le problème de l'existence de ce complexe.

Pour cela à partir des données connues (différentes concentrations, K_3 , k_1) nous avons calculé successivement :

1°) la quantité de bathophenanthroline libre à partir de

$$K_3 = \frac{[\text{Fe}]^{++} \cdot (\text{bathophen})^3}{[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]}$$

2°) $[\text{Fe} \cdot \text{bathophen}]^{++}$ à partir de

$$k_1 = \frac{[\text{Fe}]^{++} \times (\text{bathophen})_L}{[(\text{Fe} \cdot \text{bathophen})]^{++}}$$

3°) $[\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++}$ par différence :

$$2. [\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++} =$$

$$[\text{bathophen}]_t - [(\text{bathophen})_L + [\text{Fe} \cdot \text{bathophen}]^{++} + 3[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}]$$

Nous avons dû renoncer à ce calcul l'imprécision des mesures amenant à des résultats très dispersés et sans signification.

Ceci justifie donc l'approximation que nous avons faite en négligeant la concentration en $[\text{Fe}(\text{bathophen})_2]^{++}$ pour le calcul de k_1 .

CHAPITRE II

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE

I - INTRODUCTION

Pour suivre la formation d'un complexe en potentiométrie, il suffit d'employer une électrode indicatrice de la concentration de l'ion réagissant. C'est ainsi qu'une électrode d'argent, en permettant de suivre la concentration en Ag^+ permet de calculer les constantes de différents complexes formés par cet ion. Cette méthode simple n'est malheureusement pas d'un emploi général, car la plupart des métaux donnent naissance avec leurs ions à des systèmes oxydo-réducteurs du type :



électrochimiquement lents, qui se prêtent donc mal à priori à des mesures de potentiel reflétant la composition du milieu. D'autre part, certains systèmes suffisamment rapides ne peuvent être employés car leur pouvoir oxydant ou réducteur élevé fait qu'ils réagissent avec le solvant : c'est le cas du zinc en milieu aqueux par exemple.

Finalement trois métaux sont utilisés pour la fabrication d'électrodes de ce type : Ag, Hg, Cu, ainsi que différents amalgames (Cd, Zn...) mais qui sont de préparation plus difficile.

Heureusement, REILLY (144 - 167 - 168 - 169 - 170 - 180 - 181 - 182) simultanément avec SCHWARZENBACH et ANDEREGG (184) ont élargi le domaine d'application de la méthode en étudiant une méthode mise au point empiriquement par SIGGIA (186) pour l'E.D.T.A. :

Lorsqu'on réalise la demi-pile : $\text{Hg}/\text{Hg Y}^{2-n}, \text{Me Y}^{2-n}, \text{Me}^{++}$ en plongeant une électrode de mercure dans une solution renfermant un métal bivalent quelconque Me^{++} , ainsi que les complexes de l'E.D.T.A., Y^{n-} avec Hg^{++} et Me^{++} , on peut déterminer le potentiel pris par l'électrode de mercure à partir de l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 0,0296 \log |\text{Hg}^{++}|$$

et des constantes de stabilité des deux complexes :

$$K_{\text{Hg Y}} = \frac{|\text{Hg Y}^{2-n}|}{|\text{Hg}^{++}| \cdot |\text{Y}^{n-}|}$$

$$K_{\text{Me Y}} = \frac{|\text{Me Y}^{2-n}|}{|\text{Me}^{++}| \cdot |\text{Y}^{n-}|}$$

En combinant ces valeurs on obtient :

$$E = E_0 + 0,0296 \log \frac{|\text{Me}^{++}| \cdot |\text{Hg Y}^{2-n}| \cdot K_{\text{Me Y}}}{|\text{Me Y}^{2-n}| \cdot K_{\text{Hg Y}}}$$

On voit que l'électrode de mercure prend ici un potentiel qui dépend d'un autre métal et de la constante de stabilité du complexe de ce métal avec l'E.D.T.A. Elle permet donc, à priori d'étudier les complexes de tous les métaux avec l'E.D.T.A.

Cette méthode est générale et elle a été appliquée depuis à de nombreux agents complexants notamment à l'orthophénanthroline avec une électrode de mercure (2) ou d'argent (49-55). Nous avons donc essayé de la transposer à l'étude de la bathophénanthroline.

Nous avons vu précédemment que ce corps forme des complexes stables avec Hg^{++} , Ag^+ , Cu^{++} . On peut donc à priori utiliser les métaux correspondants comme électrode de mesure. C'est pour vérifier la réponse des électrodes ainsi constituées que nous avons réalisé une série d'expériences simples : ce stade nous a paru nécessaire avant d'aborder une étude plus approfondie du phénomène. Nous allons maintenant rapporter les résultats de cette étape préliminaire.

II - ELECTRODE DE CUIVRE

A - Conditions opératoires

Nous avons effectué toutes nos mesures préliminaires avec un potentiomètre Methrohm 396 A équipé d'une électrode de référence au sulfate mercurieux et d'une électrode de mesure constituée par un fil de cuivre "électrique".

Nous avons d'une manière générale opéré de la manière suivante : titration d'une solution $2 \cdot 10^{-3} M$ de $[Cu(NO_3)_2]$ par une solution de bathophénanthroline $5 \cdot 10^{-3} M$ ajoutée à l'aide d'une micro-burette.

Les solvants utilisés étaient constitués soit par de l'isopropanol pur soit par un mélange eau-isopropanol 50 : 50.

Pour juger éventuellement de l'influence du milieu, nous avons également remplacé dans le mélange eau-alcool l'eau distillée par différentes solutions :

$PO_4H_2^-$ (pH 4,55), PO_4H^- (pH 9,35) et tampon phosphate à pH 7 ;
acide acétique, acétate de sodium et tampon pH 4,7 ;
 NH_4Cl , NH_4OH et tampon pH 9,2.

B - Résultats

On note souvent sur les courbes obtenus une variation nette du potentiel mesuré, ce qui montre à la fois la complexation effective des ions en solution et la réponse de l'électrode aux variations de concentrations. Cependant, les réponses sont très variables selon le milieu de travail et le mode opératoire.

I - Comparaison des milieux : alcool et eau alcool

En milieu isopropanol pur on ne semble obtenir qu'un saut de potentiel par ailleurs faible, correspondant à la

formation d'un complexe à une molécule bien que la solution prenne une coloration bleue après la fin apparente de la réaction.

Au contraire, en milieu mixte eau-isopropanol, on obtient deux variations de potentiel.

2 - Influence des solutions d'électrolytes

En présence de NH_3 on n'obtient aucune réponse à l'électrode (bien que l'addition de bathophénanthroline fasse virer la coloration de la solution du bleu violet au jaune). Ceci est facilement explicable par l'équilibre entre complexe cupriamine et bathophénanthroline.

Plus intéressant est le comportement observé avec les solutions d'acétate : en milieu acide on n'obtient qu'une variation de potentiel faible alors qu'en milieu alcalin cette variation est nette, ce qui confirme l'influence du pH sur la formation du complexe.

Avec les solutions renfermant des phosphates, le phénomène possède une allure similaire, mais cependant beaucoup moins nette car l'électrode se trouve fortement attaquée, rendant ainsi les mesures délicates.

3 - Difficulté des mesures

Beaucoup plus d'ailleurs que l'influence du milieu, c'est la difficulté d'obtenir des mesures valables, reproductibles, qui a retenu notre attention.

Lorsqu'on titre une solution d'ions Cu^{++} par la

bathophénanthroline avec une électrode neuve ou fraîchement nettoyée (par grattage ou trempage dans une solution acide), les mesures de potentiel donnent un résultat très différent de celui obtenu avec une électrode étant restée en contact pendant quelque temps avec la solution : la différence peut atteindre plusieurs dizaines de mV. D'une manière générale, même en opérant dans des conditions semblables, les potentiels mesurés sont très rarement reproductibles. Le phénomène est particulièrement visible dans les solutions renfermant des phosphates où l'électrode est violemment attaquée donnant naissance à un précipité se formant au contact de l'électrode.

Devant ces résultats, nous avons recommencé l'expérience en remplaçant la bathophénanthroline par l'E.D.T.A. dans différents milieux aqueux (H_2PO_4^- , HCO_3^- , HCl, citrate, tartrate, acétate, ammonium). Nous avons retrouvé des résultats très satisfaisants, tels qu'on peut les rencontrer dans la littérature (72) : excepté pour le milieu citrate, où nous n'avons pas obtenu de réponse, et les milieux tartrate et ammonium où la réponse a été faible - comme cela est prévisible d'après les complexes formés - nous avons obtenu des variations de potentiel nettes et des valeurs parfaitement reproductibles.

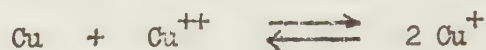
C - Discussion

C'est donc essentiellement à la présence de bathophénanthroline et d'un solvant non aqueux qu'il faut rattacher les nouveaux résultats obtenus.

L'alcool peut intervenir notamment en faisant varier le domaine d'électroactivité accessible : ses limites sont en effet constituées d'un côté par l'oxydation du métal et de l'autre, par la réduction du solvant ou du proton du tampon : les potentiels correspondant dépendent évidemment du solvant employé et il semble bien que dans le cas présent, l'isopropanol joue un rôle limitant important (72)!

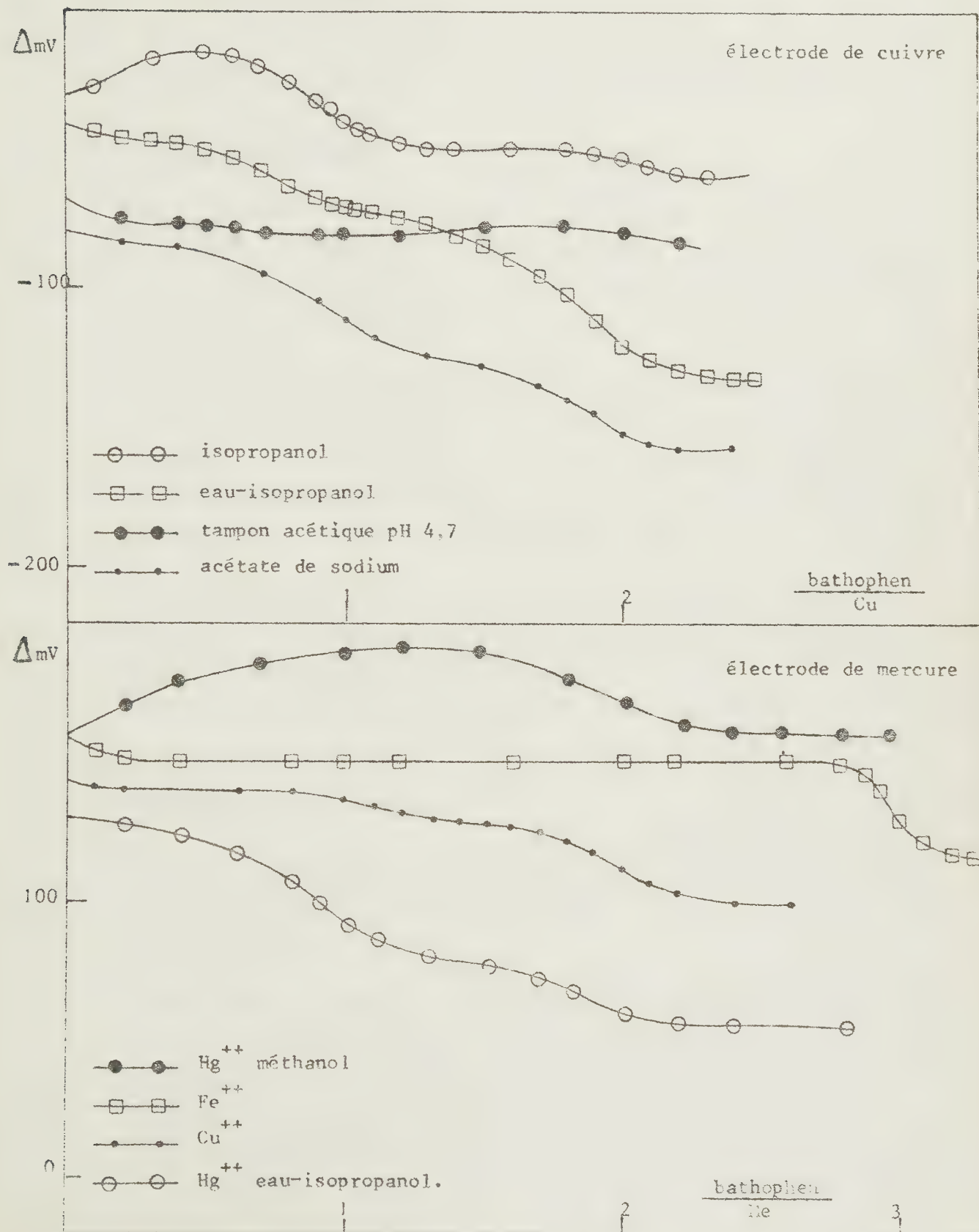
D'autre part, le cuivre peut se comporter électrochimiquement de manière anormale, notamment en présence de corps azotés ; c'est ainsi que l'E.D.T.A. dont les complexes cuivriques sont normalement rapides à l'électrode de Cu donne en présence de NH_3 un complexe électrochimiquement lent. Le même complexe Cu-EDTA en milieu faiblement acide donne une vague cinétique de réduction. Ceci résulte des vitesses très différentes de réaction des complexes Cu Y^- et CuYH^- .

De même le comportement de l'électrode de Cu peut se trouver perturbé par le milieu. Notamment, par une réaction de dismutation



En présence de NH_3 , il peut se produire également une réaction d'oxydation lente avec formation de complexe cuproamine. Mais, si la réaction a lieu en présence d'oxygène, elle devient très rapide par transformation en complexe cupriamine, ce qui amène la passivation de l'électrode. La similitude qui existe entre NH_3 et bathophénanthroline peut faire prévoir des réactions similaires à celles que nous venons d'envisager : l'emploi de l'électrode de cuivre nécessite donc la détermination préalable des courbes $I = f(E)$ des différents systèmes possibles pour fixer les limites d'utilisation. Les résultats peu favorables obtenus ne nous ont pas paru justifier une étude aussi importante et nous avons préféré abandonner, au moins provisoirement, l'emploi de cette électrode.

COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE : ETUDE POTENTIOMETRIQUE (I)





III - ELECTRODE DE MERCURE

Nous avons alors abordé l'étude de l'électrode de mercure dans des conditions proches de celles employées pour l'électrode de cuivre.

A - CONDITIONS OPERATOIRES

Nous avons utilisé un potentiomètre Metrohm 396 A. L'électrode de mesure était constituée par un barreau d'argent amalgamé et l'électrode de référence par une électrode au sulfate mercuroux reliée à la solution à étudier par un pont de KNO_3 .

Nous avons opéré par titration d'une solution $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de nitrate mercurique en milieu légèrement acide. Les solvants employés étaient, successivement : l'eau, un mélange eau-isopropanol 50 : 50 et le méthanol. Le réactif titrant était constitué par une solution $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de bathophénanthroline dans un mélange isopropanol-eau (75 : 25).

Nous avons également titré dans les mêmes conditions différentes solutions d'ions métalliques en présence d'une petite quantité de complexe Hg-bathophénanthroline (ajouté sous un faible volume de solution saturée de nitrate du complexe Hg-bathophénanthroline).

B - RESULTATS

Les courbes, ci-joint, fournissent quelques exemples des résultats obtenus. On note tout d'abord que les variations de potentiel sont en général peu importantes.

D'autre part, la réponse de l'électrode lors de l'addition de bathophénanthroline traduit assez mal la réaction susceptible de se produire entre ces deux corps. Dans le méthanol, la courbe est difficilement interprétable alors que dans l'eau ou le mélange eau-isopropanol on note une variation du potentiel mais sans obtenir un saut net à la fin de la réaction. Cependant, on peut penser, dans ces conditions, que le complexe

formé renferme deux molécules de bathophénanthroline par ion Hg^{++} .

Par contre, la présence d'autres ions peut assez bien être mise en évidence par l'électrode de mercure en présence d'une trace du complexe $[\text{Hg}(\text{bathophen})_2]^{++}$ comme on peut le constater pour Fe^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} : la variation de potentiel terminale est nette et correspond au nombre théorique de molécules de bathophénanthroline entrant dans le complexe.

Il faut noter d'autre part, que les potentiels sont souvent instables et très longs à équilibrer. En outre, il se produit une précipitation lente des dérivés formés, ce qui modifie la composition du milieu et par suite les potentiels obtenus.

C - DISCUSSION

L'électrode de mercure a été la première utilisée pour ce genre de détermination, car la surtension d'hydrogène y est très forte, ce qui étend la zone accessible aux mesures en présence de protons. Cependant, l'étude théorique des différents paramètres susceptibles d'intervenir dans la réponse de l'électrode a montré que son maniement pouvait être délicat. En effet, en dehors des réactions possibles entre l'agent complexant et les ions mercuriques (formation des complexes $[\text{Hg}(\text{bathophen})]^{++}$ et $[\text{Hg}(\text{bathophen})_2]^{++}$) et éventuellement, les autres ions ($[\text{Me}(\text{bathophen})]^{++}$, $[\text{Me}(\text{bathophen})_2]^{++}$, $[\text{Me}(\text{bathophen})_3]^{++}$), de nombreuses réactions avec le milieu peuvent se produire.

Une des principales est sans doute celle de dismutation du mercure :



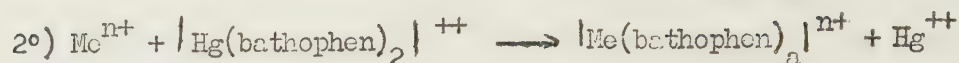
qui en milieu aqueux est régi par un équilibre (2 - 180) tel que Hg_2^{++} représente environ 90 % des ions présents (cette valeur variant avec les

conditions opératoires). Ceci implique la présence en solution des complexes correspondant à ces ions, complexes dont la stabilité peut être très différente. La nécessité de corriger les calculs pour tenir compte de ces différents constituants entraîne une complication importante dans l'obtention des constantes. Dans son étude des complexes de l'orthophénanthroline, ANDEREGG (2) s'est placé dans des conditions telles que tous les ions existent pratiquement sous forme Hg_2^{++} et opère systématiquement la réduction par agitation avec du mercure pendant plusieurs heures.

Le pH du milieu est par ailleurs très important par suite de la très faible solubilité des hydroxydes du mercure ce qui entraîne la nécessité de travailler avec des solutions suffisamment acides pour empêcher la précipitation de l'oxyde de mercure. Il en résulte la transformation d'une partie de la bathophénanthroline en dérivé acide et, par suite, la nécessité de calculer les concentrations réelles mises en jeu à partir du pH et du pK_a .

Le comportement en solution se trouve également perturbé par des problèmes de solubilité. En effet, de nombreux sels du mercure - tant mono que bivalent - sont peu solubles. Par suite, on utilise généralement les nitrates correspondant. Or, la plupart des complexes obtenus avec l'orthophénanthroline et ses dérivés forment avec cet anion un sel complexe insoluble : la réaction est lente et la précipitation perturbe les mesures effectuées. Ce phénomène complique les déterminations ; il nécessite en effet un temps de contact assez long pour que les réactions chimiques puissent s'équilibrer. Il entraîne d'autre part, l'étude du produit de solubilité du dérivé formé pour tenir compte des limites de concentration à respecter ou des corrections à effectuer lors des calculs.

D'autre part, des phénomènes parasites peuvent se produire au niveau de l'électrode. On sait notamment que la réduction de l'oxygène dissous amène une limitation importante du domaine d'électroactivité accessible à l'électrode de mercure (39 - 180), par suite de la création de potentiels mixtes. D'autre part, la présence de certains ions - ou de complexes les renfermant - qui possèdent un potentiel redox élevé, peut affecter fortement le potentiel de l'électrode en imposant un échange électrochimique d'électrons qui se juxtapose à celui provenant de la réaction chimique



C'est le cas notamment pour Fe^{+++} qui, sous forme d'ion ou de complexe avec la bathophénanthroline possède un potentiel redox suffisamment élevé pour oxyder le mercure métallique.

Pour terminer, il faut tenir compte que certains complexes de Hg^{++} se sont révélés électrochimiquement lents sans que rien, a priori, le laisse supposer. C'est ce qu'a prouvé, par exemple, l'étude des courbes $I = f(E)$ du complexe $[\text{Hg} \text{NH}_3 \text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{E.D.T.A.}$)

Une analyse détaillée des différentes conditions opératoires, tant chimiques qu'électrochimiques est donc nécessaire pour espérer obtenir des résultats valables. Le nombre de paramètres susceptibles d'intervenir étant élevé, nous avons donc rejeté - au moins à titre provisoire - l'emploi de cette électrode pour essayer celle d'argent.

IV - ELECTRODE D'ARGENT

A - CONDITIONS OPERATOIRES

Pour cette étude préliminaire nous avons également utilisé le potentiomètre Metrohm 396 A équipé d'une électrode d'argent et d'une électrode de référence au sulfate mercurieux reliée à la solution à étudier par un pont constitué d'une solution saturée de nitrate de potassium.

La solution à titrer renfermait $5 \cdot 10^{-3}$ M de l'ion à étudier dans un volume de 20 ml d'eau ou d'un mélange eau-isopropanol (1/1). Pour les ions autres que Ag^{+} on ajoutait en outre un faible volume d'une solution saturée du nitrate du complexe $[\text{Ag}(\text{bathophen})_2]$. La titration s'effectuait

par une solution $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de bathophénanthroline dans un mélange isopropanol-eau (3 : 1)!

B - RESULTATS

Lorsqu'on examine les courbes de titration de l'ion Ag^+ par la bathophénanthroline, on remarque immédiatement la netteté de la réponse : la formation d'un complexe à 2 molécules de bathophénanthroline est parfaitement mise en évidence.

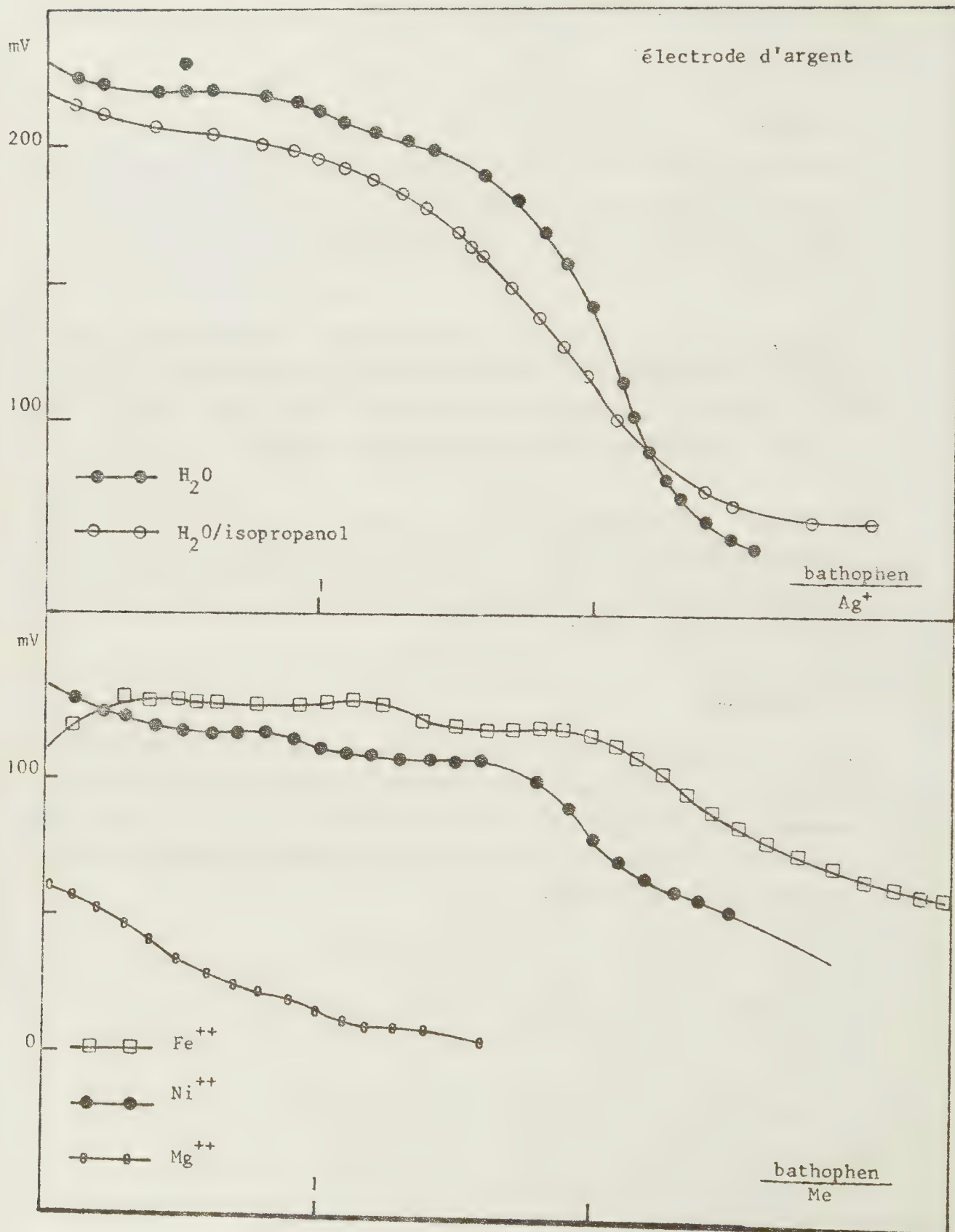
De même, les courbes obtenues avec différents ions montrent clairement la formation de complexes de stabilité variable : très stables pour Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} par exemple, moyennement stables pour Cd^{++} alors que Na^+ , Li^+ , Ba^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} ne réagissent pas aux concentrations employées.

La stabilité des potentiels mesurés est assez bonne, quoiqu'on puisse noter quelquefois une légère dérive des valeurs obtenues. En outre, il se produit parfois la formation d'un louche ou d'un précipité, ce qui augmente alors l'instabilité des mesures!

C - DISCUSSION

Il est incontestable que les résultats obtenus avec une électrode d'argent sont supérieurs à ceux que peuvent fournir une électrode de mercure ou -surtout- une électrode de cuivre. Aussi, avons-nous décidé d'étudier plus avant le comportement de cette électrode pour essayer de tirer le maximum de parti de son utilisation!

COMPLEXES DE LA BATHOPHENANTHROLINE : ETUDE POTENTIOMETRIQUE (II)



CHAPITRE III

ETUDE DU COMPLEXE $[\text{Ag}(\text{BATHOPHEN})_2]^+$

A L'ELECTRODE D'ARGENT

Comme nous l'avons vu précédemment, l'électrode d'argent semble refléter la composition du milieu lors de l'addition de bathophénanthroline à une solution de AgNO_3 . Cependant, avant de tirer des conclusions touchant la concentration en ion Ag^+ de la mesure des potentiels, il faut vérifier que pour tous les points de la courbe, le comportement du système $[\text{Ag}(\text{bathophen})_2]^+ / [\text{Ag}(\text{bathophen})_2]$ est bien celui d'un système rapide à l'électrode d'argent. C'est donc par cette étude que nous avons commencé.

I - ETUDE DE LA REACTION ELECTROCHIMIQUE.

A. ETUDE DES COURBES $I = f(E)$

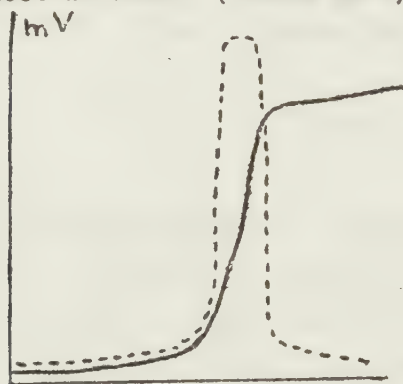
Nous avons essayé dans un premier temps de tracer les courbes $I = f(E)$ du système selon la méthode classique. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas été valables car les mesures effectuées se sont révélées peu stables et peu reproductibles.

L'échec de cette tentative provient vraisemblablement de l'emploi d'une électrode d'argent fixe : pour cette technique, l'utilisation d'une électrode vibrante semble en effet préférable.

B. ETUDE DES COURBES POTENTIOMETRIQUES A INTENSITE IMPOSEE

Il existe cependant des méthodes indirectes pour obtenir la preuve de la rapidité électrochimique d'un système : on peut notamment tracer la courbe de titration potentiométrique à l'aide de deux

électrodes indicatrices (donc, ici, deux électrodes d'argent) en imposant entre elles le passage d'un courant d'intensité très faible. Dans le cas d'un système électrochimiquement rapide, la courbe possède un aspect caractéristique (courbe en dôme), alors que pour un système lent, elle prend un aspect différent (courbe en S). Il nous était permis de travailler selon



cette méthode, les potentiomètres dont nous disposions possédant la possibilité de surimposer une intensité fixe de $3\mu\text{A}$ entre les électrodes. Nous avons donc tracé les courbes de titration de AgNO_3 par la bathophénanthroline avec les solutions employées au chapitre précédent, mais avec des conditions de mesures différentes.

1. Conditions opératoires

- Solution à titrer : $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de AgNO_3 dans 20 ml de solvant (eau ou eau-isopropanol 1/1).
- Réactif titrant : solution de bathophénanthroline de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans l'eau-isopropanol (1/3).
- Potentiomètre Metroh. 396 A équipé de deux électrodes d'argent.
I imposée = $3\mu\text{A}$.

2. Résultats

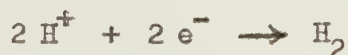
Il est manifeste que les courbes obtenues ne sont pas celles de système rapide. La variation de potentiel correspond bien au point d'équivalence (2 molécules de bathophénanthroline par ion Ag^+). Mais, la différence de potentiel qui le suit reste très importante (800 mV dans l'eau, 600 mV dans l'isopropanol).

3! Discussion

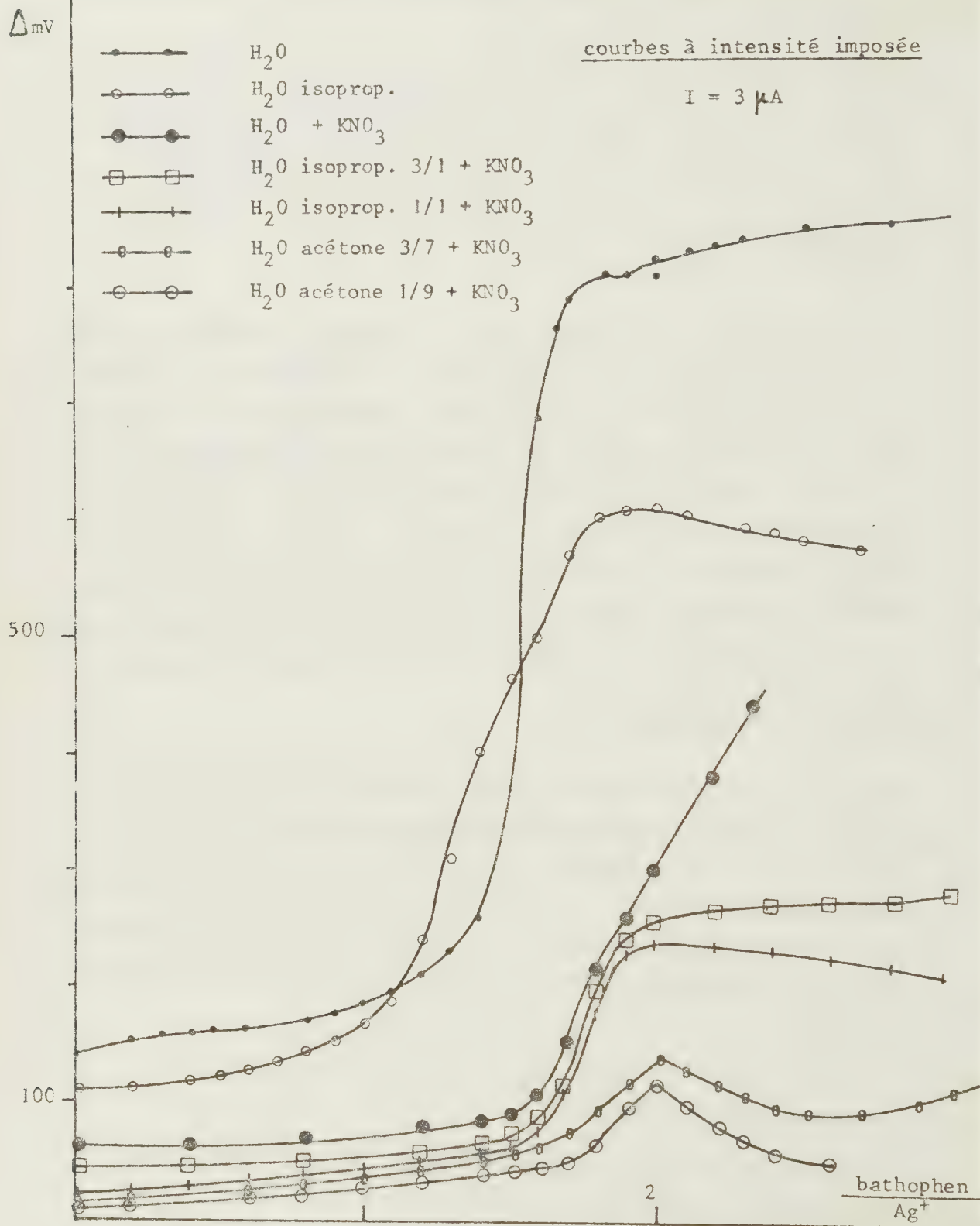
On peut certes interpréter l'allure de ces courbes comme caractéristique d'un système lent. Cependant, cette manière d'envisager le problème amène à l'abandon de cette technique, les potentiels obtenus après le point d'équivalence ne reflétant pas la composition du milieu. Avant d'en arriver à cette solution, nous avons recherché si d'autres explications ne pouvaient être invoquées.

La première réside incontestablement dans l'existence possible d'une chute ohmique de tension, sous la dépendance de la résistance de la solution et s'ajoutant à la différence de potentiel existant entre les électrodes. Or, en l'absence d'électrolyte en quantité suffisante, la résistivité de la solution augmente et par suite l'erreur commise peut devenir importante. Pour éviter l'interférence d'un semblable phénomène, nous avons repris les courbes de titration précédentes en saturant les solutions en nitrate de potassium. Comme le prouvent les courbes, le résultat se trouve amélioré en présence de sels, quel que soit le milieu employé, puisqu'après le point d'équivalence la différence de potentiel est beaucoup plus faible que précédemment.

Cependant, le résultat diffère encore notablement selon la nature du solvant : lorsque la teneur en isopropanol augmente, la courbe se rapproche de celle que l'on obtient avec un système rapide. Pour expliquer ce fait, nous avons invoqué la possibilité, lors des réactions d'électrolyse, d'une réduction du proton libéré par le solvant. En effet, à l'électrode d'argent, la surtension nécessaire pour produire la réaction électrochimique.



est relativement faible (-0,59 V par exemple en milieu HCl N alors qu'à l'électrode de mercure cette valeur est de - 1,03 V, d'où l'étendue



importante du domaine accessible à cette électrode). Le domaine d'acidité de l'isopropanol étant plus large que celui de l'eau, la limitation par le solvant doit se trouver reculée également. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris l'expérience précédente en remplaçant l'isopropanol par un solvant aprotique : l'acétone. Les résultats ont confirmé cette interprétation : dans les milieux où la teneur en acétone est supérieure à 60 %, la réaction d'oxydo-réduction électrochimique



est une réaction rapide. Par suite, les courbes de système lent observées précédemment étaient en réalité des courbes de système mixte.

C - ETUDE DE DIFFERENTS SOLVANTS

Devant ces résultats, il nous a paru nécessaire de préciser le rôle des solvants dans ce type de détermination. Pour cela nous avons effectué, dans des conditions rigoureusement semblables, le titrage d'une quantité fixe de AgNO_3 par la bathophénanthroline, à intensité nulle et à intensité imposée, en employant successivement 12 solvants présentant un éventail assez large de propriétés tant physiques que chimiques. Nous les avons utilisés sous forme de mélanges, en faisant varier leurs proportions relatives pour mieux suivre l'influence de chacun d'entre eux. A titre de comparaison, nous avons effectué des titrations dans les mêmes conditions en remplaçant la bathophénanthroline par NaCl , le comportement de AgCl étant bien connu dans de nombreux solvants.

1. Mode opératoire

Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé un potentiographe Metrohm, équipé, à intensité nulle, d'une électrode d'argent et d'une électrode de référence au sulfate mercurieux ; à intensité imposée, de deux barreaux d'argent. Les solutions à titrer étaient préparées

par addition de 10 μ l d'une solution aqueuse de nitrate d'argent N à 20 ml du solvant à étudier, ces 20 ml renfermant systématiquement 2 ml d'une solution M de LiNO_3 dans l'eau ou l'isopropanol suivant le milieu.

Le réactif titrant était constitué par une solution de bathophénanthroline 0,01 M dans l'eau-isopropanol (1/3 v/v) ou de NaCl préparée comme suit :

- ! 10 ml de solution aqueuse 0,1 M de NaCl
- 10 ml de solution M de LiNO_3 (eau ou isopropanol)
- ! 80 ml du solvant utilisé.

2. Résultats

Parmi les solvants essayés, deux (le dioxanne et la cyclohexanone) se sont révélés inadaptés à nos problèmes, sans que nous ayons pu rigoureusement déterminer l'origine des perturbations. Il est possible que des phénomènes d'oxydo-réduction secondaires (réduction de Ag^+ ou des ions alcalins par exemple) se produisent et altèrent les potentiels. Nous les avons donc écartés et classé les 10 autres solvants en 3 groupes :

- ! solvants argentitropiques :
pyridine, acétonitrile, acétone, d'éméthylformamide
- ! solvants hydroxylés :
méthanol, éthanol, isopropanol, éthylèneglycol
- ! solvants non lixitants
chloroforme, nitrobenzène.

a) Solvants solvatant Ag^+ (solvants argentitropiques)

Certains solvatent fortement l'ion Ag^+ . C'est le cas notamment de la pyridine et de l'acétonitrile qui forment des complexes dont les constantes

sont connues. Cette possibilité d'interaction est d'ailleurs illustrée par la solubilité élevée de AgNO_3 dans ces solvants et la valeur du coefficient de partage qui existe pour Ag^+ entre eux et l'eau (prise comme référence)!

	$\log K_2$	solubilité AgNO_3 (g dans 100 g de solvant)	coeff. partage Ag^+ $\text{H}_2\text{O}/\text{solvant}$	ϵ
pyridine	4,30	33,6	$2,1 \cdot 10^{-6}$	12
acétonitrile	1,23	111	$5,2 \cdot 10^{-2}$	36,2

Cette forte solvation explique pourquoi nous n'avons obtenu que des variations très faibles de potentiel lors de l'établissement des courbes de titration avec ces corps.

Nous citerons à titre d'exemple celle enregistrée entre l'origine de la courbe et le point d'équivalence, à intensité nulle, en employant NaCl comme titrant. Dans nos conditions opératoires, cette différence de potentiel est de 90 mV dans l'eau alors que, dans un mélange eau-acétonitrile (95/5 v/v), elle n'est plus que de 30 mV. Il est certain que la présence de ces solvants limite très fortement l'étendue des mesures et entraîne comme conséquence une diminution marquée de leur précision ; d'autre part, la nécessité de corriger les calculs pour tenir compte des constantes de stabilité du complexe que forme Ag^+ avec le solvant complique l'obtention des résultats. Il semble donc à priori préférable d'éviter leur emploi!

L'acétone et la diméthylformamide réagissent également avec Ag^+ . Mais, la stabilité beaucoup moins marquée de la liaison diminue considérablement l'importance du phénomène et permet par conséquent leur emploi dans de bonnes conditions. En effet, la diméthylformamide solvate assez peu Ag^+ ; malgré sa constante diélectrique assez élevée ($\epsilon = 36,7$), le pK de AgNO_3 y possède une valeur forte (pK = 2,4) qui traduit la faible interaction entre les deux composés. C'est le cas également pour l'acétone, pour laquelle la littérature fournit plus de données :

Solubilité de $\text{AgNO}_3 = 0,63 \text{ g}/100 \text{ g}$ de solvant
 $\log K_1$ (constante de dissociation du complexe
acétone Ag^+) = - 0,85

pK $\text{AgCl} = 14,8$

Coefficient de partage Ag^+ eau/acétone = 6040

Notons que les 4 solvants précédents sont des composés alcalins ou aprotiques : il n'y existe pratiquement pas de possibilité de réduction du proton et la présence d'une limitation due à l'existence d'un potentiel mixte est à écarter. Les courbes à intensité imposée réalisée avec ces solvants vérifient d'ailleurs cette hypothèse.

On se trouve donc au total, avec l'acétone et la diméthyl-formamide, devant deux solvants qui présentent une limitation restreinte vers les potentiels positifs - par suite de la faiblesse de la liaison avec Ag^+ - et n'ont pas de limitation vers les potentiels négatifs, - étant donné l'absence de potentiels mixtes -. L'étendue du domaine accessible aux mesures est théoriquement importante. Nous avons pu observer effectivement, dans nos conditions opératoires, des variations de potentiel allant jusqu'à 200 mV entre le point de départ et le point d'équivalence des courbes de titration réalisées à intensité nulle.

b) Solvants hydroxylés

Avec les solvants hydroxylés, on retrouve comme pour l'acétone une solvation assez faible ; elle est essentiellement d'origine électrostatique et dépend du caractère polaire donc du nombre de groupements OH et de la longueur de la chaîne carbonée : c'est ce que prouve par exemple la solubilité de AgNO_3 dans les différents corps étudiés.

Par suite, pour les paires d'ions la dissociation est influencée uniquement par la constante diélectrique - comme le montrent les pK de AgNO_3 ou AgCl - alors que les équilibres mettant en jeu une molécule

	ϵ	pK AgNO_3	pK AgCl	solubilité AgNO_3
eau	78	-	9,7	250
méthanol	32,6	1,6	13,05	3,5
éthanol	24,3	2,4	13,9	-
isopropanol	18,3	-	-	1,75
éthylèneglycol	41	1	-	49,6

-comme la bathophénanthroline - et un ion comme Ag^+ - ne subissent pas cette influence. Nous avons effectivement vérifié que, à intensité nulle, la différence de potentiel entre le départ de la courbe et le point d'équivalence augmente régulièrement pour AgCl lorsque ϵ diminue alors qu'elle reste pratiquement inchangée pour le complexe $[\text{Ag}(\text{bathophen})_2]^+$.

C'est l'étude des courbes à intensité imposée qui différencie les solvants de ce groupe de ceux du précédent : alors que AgCl y possède un comportement de système rapide, les courbes obtenues avec la bathophénanthroline sont celles de système mixte pour des teneurs en solvant hydroxylé supérieur à un certain taux. C'est ce qu'on observe par exemple pour le mélange nitrobenzène-isopropanol lorsque la proportion d'alcool dépasse 80 % ou dans l'acétone lorsque celle de l'eau dépasse 80 % ou celle de l'éthylène-glycol 25 %. On retrouve donc, pour les solvants de ce groupe, la limitation due à la réduction du proton comme nous l'avons constaté précédemment. Un fait toutefois, peut paraître surprenant. Le pK_2 du complexe $[Ag(o\text{-phen})_2]^+$ -voisin en première approximation de celui de $[Ag(bathophen)_2]^+$ - est égal à 13, donc proche de celui de AgCl qui varie de 10 à 14 selon le milieu. Ces valeurs voisines de pK ne semblent pas justifier un comportement aussi différent lors de l'établissement des courbes à intensité imposée.

Cependant, d'après les formules classiques :

$$E = E_0 + 0,058 \log (Ag^+)$$

$$K_2 = \frac{[Ag^+][bathophen]^2}{[Ag(bathophen)_2]}$$

$$K_1 = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

on déduit qu'après le point d'équivalence, en tenant compte que AgCl est insoluble

$$E = E_0 + 0,058 \log K_1 - 0,058 \log [Cl^-]$$

$$= E_1 - 0,058 \log [Cl^-]$$

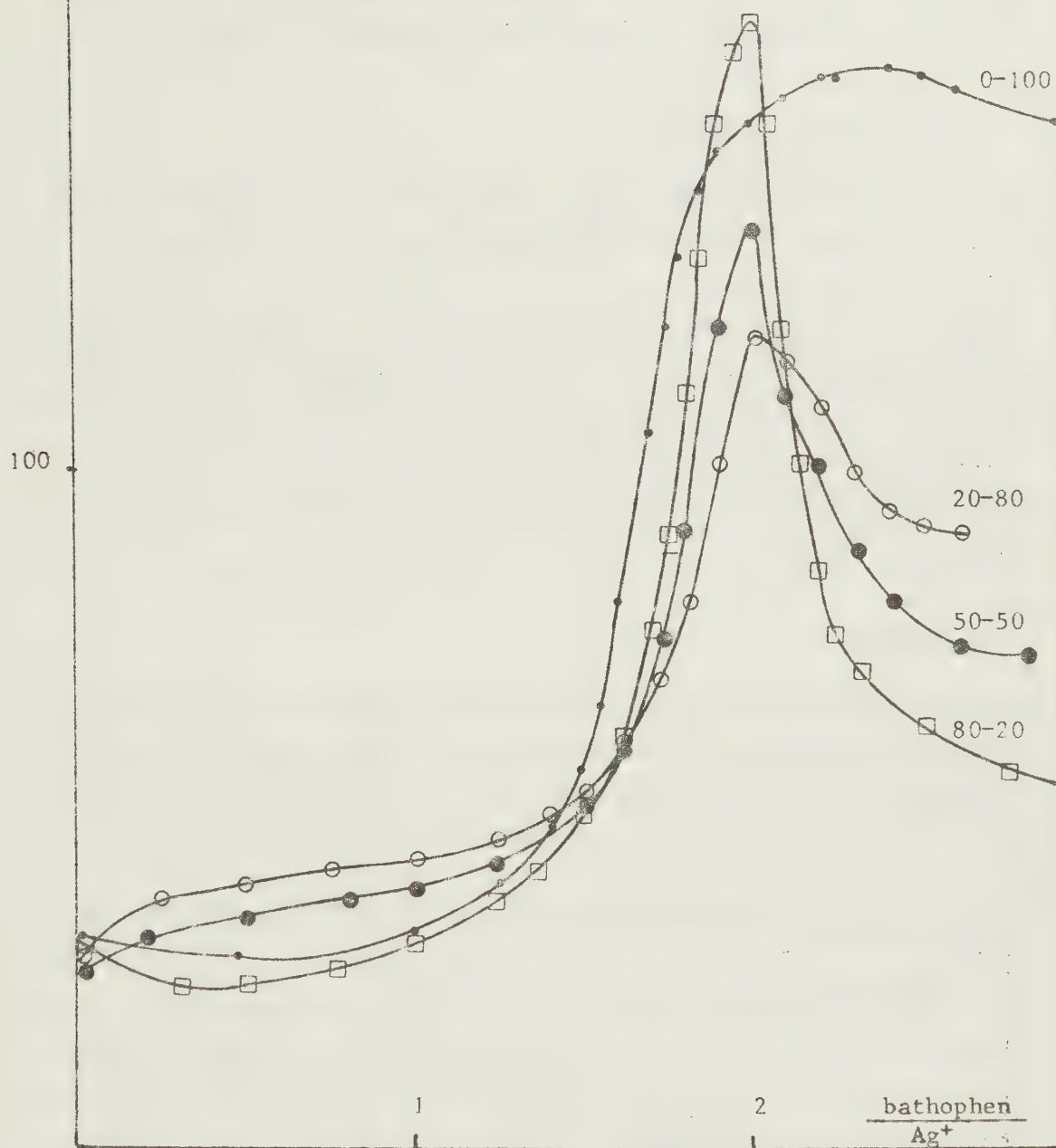
et d'autre part, avec la bathophénanthroline

$$E = E_0 + 0,058 \log K_2 + 0,058 \log [Ag(bathophen)_2] - 0,116 \log (bathophen)$$

$$= E_2 - 0,116 \log [bathophen]$$

Δ_{mV}

20-80 : nitrobenzène/isopropanol v/v

REACTION Ag^+ - BATHOPHENANTHROLINE

Mélange nitrobenzène-isopropanol

Courbe à intensité imposée $I = 3 \mu\text{A}$

Par conséquent, après le point d'équivalence, le potentiel de l'électrode va baisser beaucoup plus rapidement avec la bathophenanthroline qu'avec Cl^- et la possibilité d'existence d'un potentiel mixte augmente donc.

c) Solvants non limitants

Nous avons classé dans ce groupe le chloroforme et le nitrobenzène. Il s'agit de corps qui solvatent très mal Ag^+ : quoiqu'on manque de données publiées à leur sujet, on peut dire que la solubilité de AgNO_3 y est très faible. D'autre part, leur caractère aprotique nécessite une surtension élevée pour réduire le proton. Aussi n'existe-il pas de limitation dans ces solvants. C'est effectivement avec eux que nous avons obtenu les variations de potentiel les plus importantes à intensité nulle. Quant aux courbes à intensité imposée, elles n'ont jamais révélé l'existence de systèmes mixtes.

d) Conclusion

Pour résumer cette étude, nous avons rassemblé dans un tableau quelques exemples de variations de potentiel (en mV) obtenues dans nos conditions opératoires entre le début de la courbe et le point d'équivalence avec deux séries de mélanges caractéristiques des 3 groupes précédents.

isopropanol - nitrobenzène	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80
Cl^-	-	220	-	230	250
bathophen	205	-	220	-	225

eau-acétone	100/0	40/60	20/80	10/90
Cl^-	90	120	165	205
bathophen	-	130	140	140

Les constituants du mélange eau-acétone ont des propriétés solvatantes relativement voisines vis-à-vis de Ag^+ et la variation de leur pourcentage n'entraîne donc pas de changement important dans le comportement du mélange à l'égard de cet ion. Aussi, les valeurs trouvées pour le complexe $[\text{Ag}(\text{bathophen})_2]^+$ varient très peu. Par contre, la stabilité de AgCl , dépendant également de la constante diélectrique, augmente fortement avec le pourcentage d'acétone.

Dans le mélange isopropanol-nitrobenzène, au contraire, le phénomène essentiel réside dans la variation nette de solvation dont l'importance relative est supérieure à celle de la constante diélectrique. Il en résulte que, pour Cl^- comme pour la bathophénanthroline, on observe une augmentation de la variation de potentiel parallèle à la teneur en nitrobenzène bien que ce corps possède une constante diélectrique supérieure à celle de l'isopropanol ($\epsilon_{\text{nitrobenzène}} = 36$ $\epsilon_{\text{isopropanol}} = 20$)!

3. Autres phénomènes mis en évidence

Le but de cette étude préliminaire était essentiellement de déterminer le domaine accessible aux mesures. Cependant, au long des expériences, d'autres problèmes se sont présentés à nous, et qui sont susceptibles également de fausser les résultats. Deux sont particulièrement importants : nous allons les aborder maintenant.

a) Formation de sels insolubles

Il est bien connu que les complexes de l'orthophénanthroline forment avec de nombreux anions des sels complexes dont la solubilité très variable a été utilisée notamment pour des dosages de traces. Le complexe avec Ag^+ précipite notamment en présence de concentrations assez faibles en NO_3^- ou ClO_4^- . A notre connaissance, ce phénomène a été peu étudié avec la bathophénanthroline. Cependant, l'analogie structurale qui existe entre les deux corps laisse prévoir une certaine similitude de comportement. Nous avons pu observer effectivement la formation très fréquente, lors de nos expériences, d'un précipité dont nous avons déterminé la composition de la manière suivante : dans nos conditions opératoires, on n'observe aucun précipité lorsqu'on mélange :

- ! $\text{Ag}^+ + \text{bathophénanthroline}$
- ! $\text{LiNO}_3 + \text{bathophénanthroline}$
- ! $\text{Ag}^+ + \text{LiNO}_3$

Par contre, un précipité apparaît lorsque dans une solution renfermant Ag^+ et bathophénanthroline en proportions stoechiométriques, on augmente la concentration en LiNO_3 . Toutefois, le résultat peut varier fortement avec le solvant employé. L'éthylèneglycol est par exemple un bon solvant du dérivé formé ; dans l'acétone, on observe également une solubilité non négligeable. Par contre, la présence d'eau, d'alcools, de diméthylformamide augmente fortement la précipitation. Autre exemple : il semble que la solubilité soit supérieure dans le mélange isopropanol-nitrobenzène que dans les solvants purs. Le problème de solubilité doit donc être étudié pour chaque solvant envisagé.

Pour tenir compte de la précipitation, on peut opérer de deux manières différentes :

- ! en choisissant des solvants tels que la solubilité soit totale pour tous les points de la courbe,
- ! en se plaçant au contraire dans des conditions où le produit de solubilité du sel complexe se trouve en tout point dépassé (en travaillant

en présence d'un excès connu de NO_3^- et en utilisant une électrode d'argent recouverte électrolytiquement d'un dépôt de $|\text{Ag}^+(\text{bathophen})_2| \text{NO}_3^-$.

$$E = E_0 + 0,058 \log |\text{Ag}^+|$$

$$K_2 = \frac{|\text{Ag}^+| \cdot (\text{bathophen})^2}{|\text{Ag}^+(\text{bathophen})_2|}$$

$$K_s = |\text{Ag}^+(\text{bathophen})_2|^+ \times |\text{NO}_3^-|$$

On tire finalement :

$$\begin{aligned} E &= E_0 + 0,058 \log K_s - 0,058 \log K_2 - 0,058 \log |\text{NO}_3^-| - 0,116 \log (\text{bathophen}) \\ &= E_1 - 0,116 \log |\text{bathophen}| \end{aligned}$$

La détermination des conditions opératoires doit donc tenir compte du choix du milieu employé.

b) Instabilité des mesures

Le travail en milieu non aqueux amène très fréquemment une grande instabilité dans la mesure des potentiels : nous avons pu le constater souvent lors de nos expériences. Ce comportement dépend notamment de la conductivité du milieu, donc d'électrolyte suffisamment dissocié sous l'influence de la constante diélectrique. Il dépend également de l'influence extérieure - agitation magnétique, présence d'un manipulateur, etc... qui peut être évitée par un isolement poussé du système et par une étude minutieuse des conditions opératoires.

II - APPLICATION AU METHANOL

Le problème initial que nous avons voulu aborder est celui de l'étude des constantes dans le méthanol. Il nous faut donc maintenant tirer des données générales que nous venons de préciser, celles qui s'appliquent à ce solvant.

A - POSSIBILITE D'EMPLOI DU NETHANOL

Il s'agit d'un solvant possédant un pouvoir solvatant assez élevé et dont la constante diélectrique permet la dissociation des ions. Il est donc possible d'y obtenir des mesures d'une bonne stabilité : nous l'avons d'ailleurs vérifié pour chacun des mélanges renfermant une teneur suffisante de ce solvant.

La solubilité du nitrate du complexe semble moyenne. Nous n'avons pas déterminé avec précision le produit de solubilité correspondant, mais différentes expériences nous permettent de lui attribuer une valeur voisine de 10^{-6} : nos conditions opératoires semblent donc ici à la limite de la solubilité ($[\text{Ag}(\text{bathophen})_2]^+ = 5 \cdot 10^{-4}$, $[\text{NO}_3^-] = 10^{-1}$). Nous l'avons d'ailleurs constaté dans quelques expériences par la formation d'un faible précipité.

Mais l'inconvénient majeur de ce solvant, comme de tous les solvants hydroxylés, réside dans l'existence après le point d'équivalence stoechiométrique, d'un potentiel d'équilibre mixte qui ne reflète donc plus l'équilibre redox du système



Il est donc impossible à priori de déterminer K_2 dans ces conditions puisque le calcul, comme nous le verrons, nécessite la mesure de potentiels en présence d'un excès de bathophénanthroline.

Notons que c'est vraisemblablement pour avoir omis cette étude préalable de la validité des mesures, que les différentes déterminations de constantes obtenues par cette méthode pour l'orthophénanthroline ont donné des résultats contradictoires (49 - 55). C'est sans doute

aussi l'explication du comportement de l'électrode $\text{Ag} \cdot \cdot | \text{Ag}(\text{o.phen})_2 \text{NO}_3$ (55) qui ne suit pas la loi de Nernst et pour laquelle la pente de la courbe d'étalonnage varie avec la concentration en orthophénanthroline.

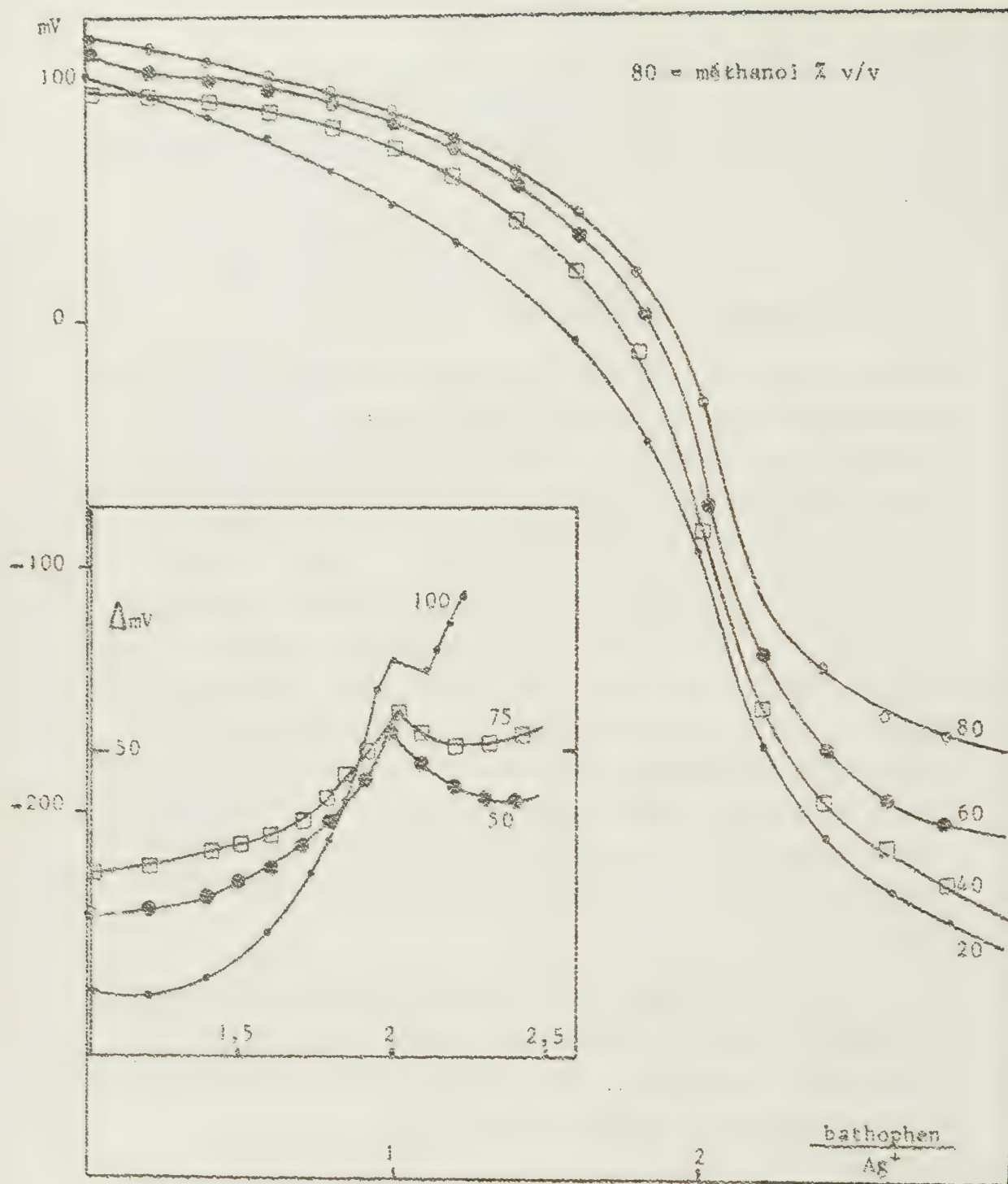
B - ETUDE DU MÉLANGE CHLOROFORME-MÉTHANOL

Cependant, si l'existence d'un potentiel mixte après le point d'équivalence limite forcément l'emploi de ce solvant, il reste toutefois un domaine assez vaste de potentiels utilisable pour l'étude des complexes de la bathophénanthroline avec d'autres métaux. Il faut alors résoudre le problème en déterminant K_2 par une autre méthode : spectrophotométrie, etc... Pour notre part, nous avons essayé d'utiliser la potentiométrie en travaillant dans des milieux mixtes renfermant des proportions variables de méthanol et en extrapolant ensuite les valeurs obtenues pour 100 % de solvant pur. Cette méthode, classique par ailleurs, nécessite toutefois une certaine prudence car on sait que la variation de la constante en fonction de la teneur en solvant n'est pas forcément linéaire. Nous avons donc envisagé cette étude dans des mélanges de proportions très différentes pour vérifier la nature de la courbe de variation et en tirer des conclusions sur la possibilité d'une extrapolation.

Pour le solvant à employer en mélange avec le méthanol, il fallait le choisir parmi ceux ne donnant pas de réduction du proton : acétone, nitrobenzène, chloroforme... Nous avons employé le chloroforme qui nous a effectivement donné de bons résultats.

Etude du mélange chloroforme-méthanol

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions que précédemment en utilisant comme solvant des mélanges chloroforme-méthanol dans les



REACTION Ag^+ -BATHOPHENANTHROLINE

Mélange méthanol-chloroforme

proportions :

80/20, 60/40, 40/60, 20/80.

Les résultats obtenus confirment les prévisions que l'on pouvait faire d'après les propriétés des solvants :

- . les courbes à intensité imposée montrent clairement l'absence de système mixte et permettent ainsi d'utiliser tous les points de la courbe pour le calcul.
- . la solubilité du nitrate est bonne : elle se trouve augmentée par l'emploi du chloroforme.

Par contre, la diminution de la constante diélectrique du milieu augmente l'influence des parasites extérieurs et par suite l'instabilité des mesures. Cependant, nous avons pu éviter cet inconvénient en contrôlant les causes de perturbations par une étude rigoureuse des conditions opératoires.

Cette étude préliminaire nous a par ailleurs confronté avec deux problèmes nouveaux. Tout d'abord la réduction facile de Ag^+ dans le méthanol, ce qui rend très difficile la préparation des solutions titrées correspondantes : la dissolution de AgNO_3 assez longue, s'accompagne pratiquement toujours du noircissement de la solution formée. La réaction est très sensible à la lumière et est sans doute facilitée par les traces d'aldéhydes difficiles à éliminer totalement du méthanol. Malgré toutes nos précautions : conservation des solutions à l'obscurité, emploi de réactifs très purs, nous n'avons pu éviter le phénomène et nous avons dû nous résoudre à utiliser une solution aqueuse concentrée de AgNO_3 à raison de 1 % du volume final du solvant employé : ce mode opératoire conduit à des mesures beaucoup plus stables.

En second lieu, la technique que nous avons utilisée (dosage potentiométrique d'une quantité fixée de AgNO_3 par la bathophénanthroline) présente des inconvénients : notamment la variation du volume total du solvant (d'où la nécessité de corriger les calculs pour chaque point de la courbe). D'autre part, la vitesse d'addition du réactif doit être très lente pour permettre une stabilisation du potentiel : il faut donc attendre entre chaque addition de réactif, ce qui peut prolonger fortement les expériences. Nous avons donc modifié la technique employée en préparant une série de solutions à concentration fixe en AgNO_3 et LiNO_3 et variable en bathophénanthroline ; puis, nous avons laissé en contact plusieurs heures avant de mesurer les potentiels. C'est donc la technique tenant compte de toutes ces données que nous allons exposer maintenant.

C -- DETERMINATION DES CONSTANTES

1.1 - Mode opératoire proposé

Nous avons préparé les solutions suivantes à l'aide de produits purs pour analyse :

- ! Solution aqueuse de AgNO_3 0,5 M
- ! Solution dans le méthanol de LiNO_3 0,125 M
- ! Solution dans le chloroforme de bathophénanthroline 0.01 M

Puis dans des fioles jaugées de 50 ml, nous avons introduit :

Solution N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
~~Ag~~ NO ₃	0,5 ml											
LiNO ₃	10 ml											
bathophen. (0.1%) (ml)	1	1,5	2	3	4	5	5,5	6	6,5	7	9	
mélange CHCl ₃ - méthanol	qsp 50 ml											

Après agitation, les solutions ont été conservées à l'obscurité pendant un temps variable selon les expériences et compris entre 5 et 24 heures. En même temps, des solutions de concentration connue en AgNO_3 ont été préparées par dilution de la solution concentrée à l'aide des solvants utilisés dans l'expérience correspondante.

Puis, les potentiels des solutions ont été déterminés à l'aide d'un potentiographe Methrohn, équipé d'une électrode d'argent et d'une électrode de référence au sulfate mercurieux avec un pont de KNO_3 en solution aqueuse. Les mesures ont été effectuées à l'abri de la lumière.

2. - Mode de calcul

Pour déterminer K_2 , constante de dissociation, d'après

$$K_2 = \frac{|\text{Ag}^+| \cdot |\text{bathophen}|_L^2}{|\text{Ag}(\text{bathophen})_2|}$$

on a, en se plaçant après le point d'équivalence,

$|\text{bathophen}|_L$ = concentration en bathophénanthroline
ajoutée au-delà du point d'équivalence.

$$|\text{Ag}(\text{bathophen})_2| = |\text{Ag}^+|_{\text{initial}}.$$

Pour déterminer $|\text{Ag}^+|$ il faut partir des potentiels obtenus pour des solutions de concentration connue en $|\text{Ag}^+|$ pour calculer E_0 d'après la formule

$$E = E_0 + 0,058 \log |\text{Ag}^+|$$

Inversement, on peut calculer $|\text{Ag}^+|$ pour une solution à étudier d'après E_0 et le potentiel E obtenu pour cette solution.

On peut également trouver k_1 et k_2 , constantes de dissociation données par

$$k_1 = \frac{[Ag^+]_0 [bathophen]_L}{[Ag(bathophen)]}$$

$$k_2 = \frac{[Ag^+(bathophen)]_0 [bathophen]_L}{[Ag(bathophen)_2]}$$

d'après les potentiels obtenus avant le point d'équivalence. Il faut pour cela obtenir les valeurs de $[bathophen]_L$, $[Ag(bathophen)]$ et $[Ag(bathophen)_2]$

En appelant $K'_2 = \frac{1}{K_2}$

on tire

$$K'_2 [Ag^+] = \frac{[Ag(bathophen)_2]}{[bathophen]_L^2} \quad (1)$$

On a d'autre part

$$[bathophen]_t = [bathophen]_L + [Ag(bathophen)] + 2 [Ag(bathophen)_2] \quad (2)$$

$$[Ag^+_{\text{complexé}}] = [Ag(bathophen)] + [Ag(bathophen)_2] \quad (3)$$

En soustrayant (3) de (2), on obtient :

$$[bathophen]_t - [Ag^+_{\text{complexé}}] = [bathophen]_L + [Ag(bathophen)_2] \quad (4)$$

Les équations (1) et (4) forment un système d'équation à 2 inconnues, étant donné que K_2 , $[Ag^+]_0$, $[bathophen]_t$ et $[Ag^+_{\text{complexé}}]$ sont des quantités connues

On en tire

$$[Ag(bathophen)_2] = [bathophen]_t - [Ag^+_{\text{complexé}}] - [bathophen]_L$$

d'où

$$K'_2 |Ag^+| = \frac{|bathophen|_t - |Ag^+_{compl.}| \cdot |bathophen|_L}{|bathophen|_L^2}$$

$$\begin{aligned} K'_2 |Ag^+| \cdot |bathophen|_L^2 + |bathophen|_L - |bathophen|_t + |Ag^+_{compl.}| \\ = 0 \quad (5) \\ |bathophen|_L = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 K'_2 |Ag^+| \cdot (|bathophen|_t - |Ag^+_{compl.}|)}}{2 K'_2 |Ag^+|} \end{aligned}$$

On calcule ensuite $|Ag(bathophen)_2|$ d'après (4)

$$|Ag(bathophen)_2| = |bathophen|_t - |Ag^+_{compl.}| - |bathophen|_L \quad (6)$$

et

$$|Ag(bathophen)| = |Ag^+_{compl.}| - |Ag(bathophen)_2| \quad (7)$$

3. Exemple de calcul

Soit le tube 10 de l'expérience réalisée avec le mélange méthanol-chloroforme 60-40 v/v. Le potentiel E_0 caractéristique de Ag^+ déterminé à partir des solutions étalons a été trouvé égal à + 305 mV.

Les données sont les suivantes :

$$|bathophen|_t = 1,3 \cdot 10^{-3} M \quad |Ag(bathophen)_2| = 5 \cdot 10^{-4} M$$

$$\text{d'où } |bathophen|_L = 3,10 \cdot 10^{-4} M$$

$$E = - 196 \text{ mV}$$

On tire successivement : $\Delta E = - 501 \text{ mV}$

$$\log |Ag^+| = 9,36 \quad \text{et} \quad |Ag^+| = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

$$K_2 = \frac{2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 9 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-4}} = 4,14 \cdot 10^{-13}$$

Pour calculer k_1 et k_2 , prenons par exemple le tube 6 de cette même série :

Les données sont les suivantes :

$$|Ag^+|_t = 5 \cdot 10^{-4} \quad |bathophen|_t = 8 \cdot 10^{-4} \quad E = 35 \text{ mV}$$

$$\text{Donc} \quad \Delta E = - 270 \text{ mV} \text{ et } |Ag^+| = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$|Ag^+_{\text{compl.}}| = 4,78 \cdot 10^{-4} \quad (\text{éq. 3}) \quad 7,$$

$$|bathophen|_t - |Ag^+_{\text{compl.}}| = 3,22 \cdot 10^{-4} \quad (\text{éq. 4})$$

$$\text{et } K_2 |Ag^+| = 0,49 \cdot 10^8$$

En remplaçant par leurs valeurs les données de (5), on obtient :

$$0,49 \cdot 10^8 |bathophen|_L^2 + |bathophen|_L - 3,22 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$|bathophen|_L = \frac{-1 + \sqrt{1 + (4 \times 0,49 \cdot 10^8 \times 3,22 \cdot 10^{-4})}}{2 \times 0,49 \cdot 10^8} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

De (6) et (7) on tire,

$$|Ag(bathophen)_2| = 3,22 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-6} = 3,19 \cdot 10^{-4}$$

$$|Ag(bathophen)| = 4,78 \cdot 10^{-4} - 3,19 \cdot 10^{-4} = 1,59 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{D'où} \quad k_1 = 3,38 \cdot 10^{-7} \quad k_2 = 1,19 \cdot 10^{-5}$$

4. Résultats

Malgré toutes les précautions prises, les mesures de potentiel se sont révélées très délicates : en effet, le plus souvent, les valeurs mesurées ne sont stables que pendant quelques instants puis commencent à dériver sans qu'on arrive à une phase de stabilisation nette. Nous reviendrons ultérieurement sur ce phénomène qui ne peut être rattaché à ceux que nous avons déjà évoqués. Sous son influence, les résultats obtenus perdent bien entendu de leur précision : dans quelques cas extrêmes les valeurs calculées pour un même prélèvement ont pu varier du simple au double, la variation le plus souvent ne dépassant pas 30 à 40 %.

C'est dans cette limite de précision que nous donnons le tableau suivant qui résume nos résultats.

méthanol- chloroforme	20-80	40-60	60-40	80-20
K_2	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$10 \cdot 10^{-12}$
k_1	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
k_2	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

On constate une certaine régularité dans l'évolution en fonction des concentrations respectives en solvant, notamment pour K_2 qui augmente régulièrement avec la teneur en méthanol, ce qui est logique puisque la solvation due au milieu augmente également. L'évolution des autres constantes semble plus faible, k_1 augmentant légèrement et k_2 variant peu. La variation assez faible des valeurs obtenues pour un changement important du pourcentage des deux solvants, permet d'extrapoler des valeurs de constantes pour le méthanol pur, avec une précision assez bonne pour ce genre de méthode.

Pour K_2 on peut proposer une valeur proche de 10^{-12} , k_1 et k_2 ayant par ailleurs une valeur sensiblement égale, légèrement inférieure à 10^{-6} pour k_1 et un peu supérieure pour k_2 .

Ces résultats semblent plausibles, quoiqu'un peu faibles, si on les compare à ceux obtenus avec l'orthophénanthroline.

$$\log \beta_2 = 12,07 \text{ dans l'eau (49)}$$

$$\text{pK diss} = 13,4 \text{ dans l'éthanol (156)}$$

$$15,04 \text{ dans l'acétonitrile (156).}$$

Notons toutefois que ces valeurs ont été obtenues par potentiométrie sans étude préalable du système et doivent donc être considérées avec prudence.

5. - Etude des perturbations

Il semble qu'on puisse écarter les causes de perturbation que nous avons déjà évoquées : celles d'origine électrique se manifestent par des variations brusques que nous n'avons pas constatées ici. Quant aux troubles provenant de la réaction chimique elle-même, ils semblent exclus puisque la dérive survient avec la même importance après 5 heures ou 24 heures de contact, ce qui a laissé largement le temps à l'équilibre de s'établir. La modification très lente du potentiel est donc plutôt la résultante d'un phénomène secondaire se déroulant au sein de la cuve de mesure. On peut par exemple invoquer comme cause la dissolution du CO_2 atmosphérique entraînant la précipitation de Ag_2CO_3 . Ceci semble toutefois peu probable car les mesures ont été effectuées dans une enceinte fermée. Il semble cependant préférable d'effectuer ce genre de détermination sous atmosphère d'azote.

On peut également incriminer le rôle de l'électrode de référence qui est constituée par une électrode au Hg_2SO_4 avec un pont de KNO_3 en milieu aqueux. Il en résulte au niveau de contact eau-solvant un potentiel de jonction qui peut évoluer lentement dans le temps par suite des échanges même très faibles entre les solutions. Plusieurs expériences nous ont confirmé cette hypothèse :

- Si au cours d'une expérience, on remplace une électrode de référence ayant séjourné quelque temps dans la solution par une électrode neuve, on note une variation du potentiel enregistré.
- Si au contraire, on mesure la différence de potentiel entre deux électrodes d'argent plongeant dans une même solution ou deux solutions différentes reliées par un verre fritté, on constate qu'elle est stable.

Il semble donc que l'emploi d'une électrode de référence en milieu aqueux puisse causer des perturbations dans les mesures effectuées. Nous avons donc essayé d'utiliser une électrode de référence au Hg_2SO_4 en milieu méthanolique : l'instabilité des mesures s'est trouvée fortement accrue, ce qui nous a incité à renoncer à son emploi.

A ce stade des essais, nous pensons qu'il serait préférable d'utiliser une cuve à 3 compartiments séparés par des verres frittés : le premier renfermant la solution à étudier serait séparé du troisième contenant une solution de référence ($\text{AgNO}_3 - \text{LiNO}_3$), par une solution de LiNO_3 de même concentration que les précédentes. Dans ces conditions, le solvant utilisé serait le même dans les trois compartiments, ce qui diminuerait fortement les potentiels de jonction et permettrait sûrement d'obtenir des potentiels stables.

6. Conclusion

D'une manière générale, on peut dire que la méthode potentiométrique est valable dans son principe à condition toutefois que les propriétés du solvant n'entraînent pas une limitation du domaine accessible aux mesures, notamment par l'existence de potentiels mixtes.

Elle est aussi valable pratiquement à condition de travailler dans des conditions opératoires rigoureuses : isolement par une cage de Faraday, travail sous atmosphère d'azote, étude préalable de la solubilité des différents corps, emploi d'une électrode de référence utilisant le même solvant que celui de la réaction, etc...!

Dans ce cas précis, du méthanol, il ne semble pas qu'elle soit entièrement favorable : la limitation par le solvant ne permet d'effectuer des mesures valables que sur une étendue restreinte de potentiels. Pour travailler en dehors de cette zone, il faut employer des solvants mixtes donc extrapoler le résultat pour un solvant pur ; or, on connaît l'imprécision de cette méthode. Il semble donc préférable de compléter les résultats obtenus dans la zone accessible aux mesures (détermination de k_1 et k_2 , étude des complexes formés avec d'autres ions...) (par l'utilisation d'une autre méthode comme la spectrophotométrie)

6^{ème} PARTIE

CONCLUSIONS

C O N C L U S I O N S

Au moment de conclure ce travail, il nous paraît important de rappeler le but que nous nous étions fixé en l'abordant : parvenir à une meilleure connaissance des données théoriques concernant la bathophénanthroline pour utiliser ce corps dans des conditions optimales lors d'applications analytiques. Comme nous avons pu le constater tout au long de cette étude, le sujet était vaste car la bathophénanthroline est une molécule aux possibilités réactionnelles importantes : aussi ne prétendrons-nous pas les avoir toutes passées en revue. Cependant, en plusieurs domaines, nous avons pu apporter des données nouvelles sur les propriétés fondamentales de ce corps.

En ce qui concerne les propriétés physiques, nous nous sommes particulièrement intéressé à celles susceptibles d'applications pratiques : solubilité, absorption dans l'ultra-violet et fluorescence.

Nous avons notamment étudié, de manière quantitative, la solubilité de la bathophénanthroline dans des solvants variés ; nous avons ainsi vérifié que ce corps se dissolvait mal dans la plupart des solvants usuels et proposé quelques milieux présentant un bon pouvoir solvatant (acide acétique, chloroforme, nitrobenzène, pyridine...)

Nous avons également déterminé son spectre d'absorption dans l'ultra-violet, spectre dont nous avons suivi l'évolution dans des milieux de polarité et d'acidité variables, ce qui nous a permis de mettre en évidence :

- l'origine des différentes transitions (bandes ${}^1C_b$, ${}^1B_b$, ${}^1L_a$, ${}^1L_b$, selon la nomenclature de Platt), par comparaison avec l'orthophénanthroline.

- la conjugaison relativement faible existant entre les groupements phényles et le noyau d'orthophénanthroline, prouvant ainsi que les différents groupements ne sont pas situés dans le même plan, cause éventuelle d'empêchement stérique à la formation de complexes.
- par contre nous n'avons pu montrer le rôle joué dans l'absorption par les électrons n de l'azote, par suite de la faible solubilité de la bathophénanthroline dans l'heptane.

Nous avons effectué la même étude, en fonction de la polarité et de l'acidité du milieu, en ce qui concerne la fluorescence. Nous avons pu prouver ainsi :

- l'existence effective d'une transition $n-\Omega^*$ dans le spectre d'absorption, par la différence entre les résultats observés dans l'heptane et le méthanol
- la linéarité de la courbe reliant intensité et concentration en milieu acide alors qu'en milieu neutre ou alcalin, la relation n'est plus linéaire (effet d'écran)
- la valeur anormalement basse du pK_a de la molécule à l'état excité sans pouvoir toutefois en préciser l'origine dans l'état actuel de nos travaux.
- enfin le caractère anormal de la fluorescence de l'ion $[H_2 \text{ bathophenanthroline}]^{++}$, résultat d'une liaison hydrogène avec le méthanol.

Dans le domaine des propriétés chimiques, nous avons essentiellement étudié l'acidité et les possibilités de complexation de la molécule.

En utilisant les variations du spectre en fonction du pH, nous avons déterminé les constantes de dissociation des deux fonctions acides de la bathophénanthroline dans le méthanol.

Ces constantes ont pour valeur :

$$pK_{a1} : 6,10$$

$$pK_{a2} : -1,8$$

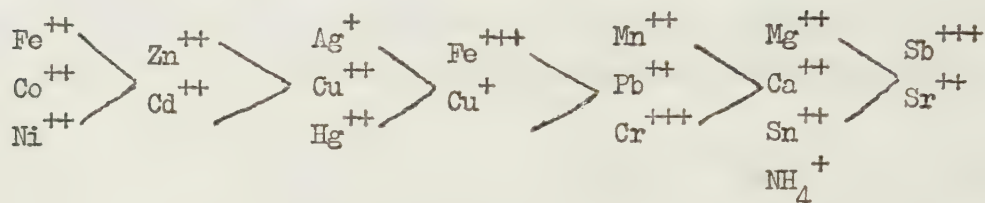
Le second résultat a été obtenu selon la méthode de Hammett.

La valeur élevée de pK_{a1} par rapport à celle trouvée pour l'orthophénanthroline ($pK_a = 5,8$) semblant anormale, nous avons confirmé nos résultats par potentiométrie : le comportement de l'orthophénanthroline peut être normalement rapporté à la fixation du proton par l'intermédiaire d'une molécule d'eau, molécule qu'elle perd par dissolution dans le méthanol.

Les complexes métalliques de la bathophénanthroline n'ayant fait l'objet que d'études incomplètes, nous leur avons consacré la seconde partie de ce travail. Nous avons tout d'abord cherché une méthode simple permettant d'étudier globalement les complexes de la bathophénanthroline avec 25 ions courants, c'est-à-dire de prouver leur existence et de les classer par ordre de stabilité. Nous avons pour cela utilisé la spectrophotométrie.

Dans un premier temps, nous avons décrit les spectres obtenus en présence de ces ions tant dans l'ultra-violet que dans le visible, 9 de ceux-ci sont colorés (5 présentant une couleur jaune non spécifique : Ag^+ , Ni^{++} , Co^{++} , Cr^{+++} , Mn^{++} alors que 4 possèdent une coloration spécifique : Fe^{++} , Fe^{+++} , Cu^+ , Cu^{++})

Par l'étude de la variation de l'absorption en fonction de la concentration, nous avons pu ensuite classer les complexes selon l'ordre suivant de stabilité :



Par ailleurs, nous avons montré qu'il ne se formait pas de complexes avec :



Résultats satisfaisants lorsqu'on les compare à ceux obtenus avec l'orthophénanthroline par exemple.

Nous avons également déterminé : les constantes de stabilité obtenus pour Ca^{++} et Mg^{++} , respectivement $\text{pK}_1 = 2$ et $\text{pK}_1 = 2,1$ et le nombre de molécules de bathophénanthroline fixées par ion :



Avant d'aborder l'étude des complexes de manière plus précise par la détermination de constantes de dissociation, nous avons essayé de relier structure des complexes et origine des spectres. Nous avons notamment appliqué la théorie du champ cristallin au complexe obtenu avec Cu^{++} et expliqué par un transfert de charge la coloration des complexes de Fe^{++} et Cu^{+} .

Nous avons également voulu tirer parti des possibilités de l'absorption pour mettre au point des méthodes de dosage. Nous avons donc proposé plusieurs techniques formant essentiellement deux groupes : certains, non spécifiques, permettent des dosages extrêmement sensibles après une séparation éventuelle des mélanges d'ions. D'autres, au contraire, avec le Fer et le Cuivre possèdent à la fois l'avantage de la spécificité et de la sensibilité : nous en avons fourni un exemple détaillé avec une méthode de dosage du fer dans le sérum sanguin.

La fin de ce travail a été consacrée à l'examen de différentes méthodes applicables à l'obtention des constantes de dissociation des complexes.

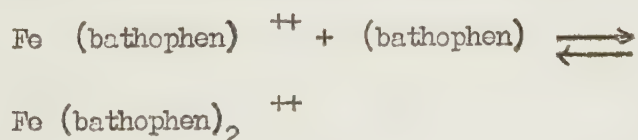
Nous avons d'abord utilisé la spectrophotométrie, par compétition entre les ions H^+ et Fe^{++} , pour déterminer K_3 , constante globale de dissociation du complexe $[Fe(bathophen)_3]^{++}$, qui a pour valeur :

$$pK_3 = 22,8$$

Nous avons ensuite utilisé cette valeur pour obtenir k_1 , constante partielle de dissociation du complexe $Fe(bathophen)^{++}$, en employant également la méthode de compétition prouvant ainsi qu'il s'agit d'une méthode générale, applicable éventuellement à la détermination des constantes d'autres complexes. La valeur trouvée est de :

$$pk_1 = 6,4$$

Nous avons toutefois échoué avec k_2 , constante d'équilibre de la réaction :



La valeur de cette constante étant trop faible pour permettre des mesures précises. Par ailleurs la mise au point du mode opératoire suivi nous a contraint à étudier la cinétique de dissociation du complexe

$[\text{Fe}(\text{bathophen})_3]^{++}$ en milieu acide, ce qui nous a permis d'expliquer le mécanisme de la réaction d'activation.

Nous avons enfin essayé d'employer la méthode potentiométrique. Après une étude, aussi bien pratique que théorique, des différents systèmes d'électrodes indicatrices, nous avons analysé de manière détaillée le comportement de l'électrode d'argent qui nous avait semblé favorable. Toutefois, le nombre de difficultés inhérentes à son emploi dans le méthanol ne nous a permis de fournir que des valeurs approchées des constantes de dissociation du complexe obtenu avec Ag^+ :

$$pK_2 \neq 12$$

$$pk_1 \neq pk_2 \neq 6$$

Il nous semble cependant que la méthode est applicable dans ce solvant à condition de le coupler avec une autre technique, spectroscopique par exemple, pour la détermination de K_2 . Par ailleurs elle pourrait sûrement fournir des résultats bien supérieurs à condition de l'utiliser dans certains solvants non hydroxylés.

A l'issue de ce travail nous apparaissent de nombreuses possibilités ultérieures d'investigation.

Tout d'abord dans le domaine de la thermodynamique et notamment pour obtenir les constantes de dissociation des complexes que nous avons décrits. Egalement dans le domaine de la cinétique des réactions : il est vraisemblable que d'autres déterminations pourraient apporter une meilleure connaissance des mécanismes de réaction entre la bathophénanthroline et les ions.

Dans le domaine des applications pratiques, il serait sans doute intéressant d'utiliser la formation des sels non dissociés des complexes ; selon la nature de l'ion métallique et du solvant utilisé, on doit pouvoir précipiter ou extraire, donc concentrer, des anions très variés pour éventuellement les doser ensuite par des méthodes caractéristiques de l'ion métallique utilisé. Cette méthode applicable à des traces d'anions parfois difficiles à doser mériterait une nouvelle étude.



BIBLIOGRAPHIE

1. - ALBERT (A), GOLDAIRE, PHILLIPS - The strength of heterocyclic bases.
J. Chem. Soc., 1948, 2241.
2. - ANDEREGG (G) - Les complexes de la phénanthroline et de quelques métaux de transition. Helv. Chim. Acta 1959, 42, 344.
3. - ANDEREGG (G), FLASKA (H), SALLMAN (R), SCHWARZENBACH (G) - Ein auf Erdalkalitionen ansprechendes phthalein und seine analytische Verwendung. Helv. Chim. Acta 1954, 37, 113.
4. - BADGER (G.M.), PEARCE (R.S.), PETTIT (R) - Polynuclear heterocyclic systems (I). J. Chem. Soc. 1951, 3199
5. - BADGER (G.M.), WALKER (J.S.) - Polynuclear heterocyclic systems (IX). J. Chem. Soc. 1956, 122.
6. - BANKS (C.V.), BYSTROFF (R.I.) - Stability orders in transition metal 1 - 10 phenanthroline complexes. J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 6153.
7. - BAR (F), HUBER (W), HANDSIG (G), KUHN (H) - Nature of the free electron model. The case of the polyenes and polyacetylenes.
J. Chem. Phys. 1960, 32, 470.
8. - BARRIOL (J), NIKITINE (S) - Théorie du modèle métallique comportant des ramifications. Application au naphthalène. J. Phys. Radium 1954, 15, 426.
9. - BASOLO (F), HAYES (J.C.), NEUMANN (H) - Kinetics of dissociation and racemization of tris (1.10 phenanthroline) - iron II and tris (2-2' dipyridil) - iron II complexes. J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 3807.

- 10! - BAYLISS (N.S!) - A "metallic" model for the spectra of conjugated polyenes! J! Chem! Phys! 1948, 16, 287.
- 11! - BAYLISS (N.S!) - The free-electron approximation for conjugated compounds! Quarterly Reviews 1952, 6, 319!
- 12! - BEATTIE (I.R!), WEBSTER (M)! - The base strengths of 2.2' bipyridyl and 1!10 phenanthroline! J! Phys! Chem! 1962, 66, 115!
- 13! - BERTRAM (I.B!) - Transient dimer formation by 2-5 diphenyloxazole! J! Chem! Phys! 1961, 34, 1083!
- 14! - BIRKS (J.B!), CHRISTOPHOROU (L.G!) -Excimer formation in polycyclic hydrocarbons and their derivatives. Nature 1963, 197, 1064!
- 15! - BIRKS (J.B!), CHRISTOPHOROU (L.G!) -Excimer fluorescence! IV - Solution spectra of polycyclic hydrocarbons. Proc. Roy. Soc. (London) 1964, A 277, 571!
- 16! - BJERRUM (J) - Metal amine formation in aqueous solution. P. HAASE and Son - Copenhagen 1941!
- 17! - BLAIR (D), DIEHL (H) - Bathophenanthroline disulphonic acid and bathocuproine disulphonic acid, water soluble reagents for iron and copper! Talanta 1961, 7, 163.
- 18! - BLAU (F) - Neuerungen beim gebräuchlichen verbrennungs-verfahren! Monatsch Chem! 1889, 10, 357!
- 19! - BONNIER (T.G!), LOCKHART (J.C!) - The parallelism of the acidity functions H_0 and H_+ ! J! Chem! Soc! 1957, 364!

- 20! - BONNET (M), MARTIN (R), PARIS (R) - Application de la méthode de la surface potentiométrique à l'étude du système cuivre-ammoniac - glycine. Bull. Soc. Chim. France 1965, 176!
- 21! - BRAND (J.C.), HORNING (W.C.), THORNLEY (H.B.) - The spectrophotometric determination of the ionisation constants of aromatic nitro-compounds. J. Chem. Soc. 1952, 1374!
- 22! - BRANDT (W.W.), SMITH (F.G.) - Polysubstituted 1 - 10 phenanthroline and bipyridines as multiple range redox indicators. Anal. Chem. 1949, 21, 1313!
- 23! - BRANDT (W.W.), GULLSTROM (D.K.) - Studies of some ferrous complexes of substituted phenanthrolines. J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 3532!
- 24! - BRANDT (W.W.), DWYER (F.), GYARFAS (E) - Chelate complexes of 1 - 10 phenanthroline and related compounds. Chem. Revs 1954, 54, 959!
- 25! - BREALEY (G.J.), KASHA (M) - The role of hydrogen bonding in the n - π blue shift phenomenon. J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 4462!
- 26! - BRINEN (J.S.), ROSEBROOK (D.D.), HIRT (R.C.) - Comparaison of phosphorescence of O. phenanthroline and phenanthrene. J. Phys. Chem. 1963, 67, 2651!
- 27! - BRISBIN, Mc BRYDE - Stability of metallic complexes of two dimethyl phenanthrolines. Canad. J. Chem. 1963, 41, 1135!
- 28! - BRUCE (T), ASHLEY (R.W.) - Determination of Ruthenium in mixtures with Uranium Dioxide. Rep. Atom. Energy Comm. U.S. AECL 1967, 2771!
- 29! - BRUSS (D.B.), WYLD (G.E.) - Methylisobutylketone as wide-range solvent for titration of acid mixtures and nitrogen bases. Anal. Chem. 1957, 29, 232!

- 30! - BRYCHAN-MAUPSTEIN (F), TREMILLON (B) - Fonction d'acidité et propriétés acides-bases dans les mélanges eau-tétrahydrofuranne. Bull. Soc. Chim. France 1965, 1837!
- 31! - BRYDE - An approximative determination of the second stage protonation constant for 2-2' bipyridyl, 1-10 phenanthroline and derivatives. Canad. J. Chem. 1965, 43, 3472.
- 32! - BURGESS (J.), PRINCE (R.M.) -Substituent effects on acid fission of ferroin. J. Chem. Soc. 1963, 5752.
- 33! - BURSTALL (F.H.), NYHOLM (R.S.) -Studies in coordination chemistry. XIII : magnetic moments and bond types of transition metal complexes. J. Chem. Soc. 1952, 3570!
- 34! - BUSCH (D.H.), BAILLAR (J.C.) - The iron II methine chromophore. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 1137!
- 35! - CAGLE (F.W.), SMITH (G.F.) - Effect of the symmetrical situation of methyl groups on the property of dimethyl 2-2' bipyridyl to complex the ferrous iron. J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 1860!
- 36! - CALVIN (M.), WILSON (K.W.) - Stability of chelate compounds. J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 2003!
- 37! - CASE - Synthesis of substituted 1-10 phenanthroline. V - Phenyl derivatives. J. Org. Chem. 1951, 16, 154.
- 38! - CHARLOT (G.), GAUGUIN (R) - Méthodes d'analyse des réactions en solution. Masson et Cie 1951!
- 39 - CHARLOT (G), BADOZ LEMBLING, TREMILLON - Les réactions électrochimiques en solution. Masson et Cie 1959!

- 40! - CHARLOT (G) - Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale. Masson et Cie 1966!
- 41! - CLARK - Determination of Fe^{++} in Fe^{+++} with bathophenanthroline. Anal. Chem. 1962, 34, 348.
- 42 - COLLINS, DIEHL - Determination of iron in urine with bathophenanthroline. Anal. Chem. 1959, 31, 1692!
- 43 - CONANT (J.B.), WERNER (T.M.) - The determination of the strength of weak bases in glacial acetic acid solution. J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 5115!
- 44 - COULSON (C.A.), JACOBS (J) - Charge distribution and bond orders in aminostilbene and related molecules. J. Chem. Soc. 1949, 1983!
- 45 - CRITCHFIELD (F.E.) , JOHNSON (J.B.) -Determination of aliphatic primary and secondary plus tertiary amines. Anal. Chem. 1957, 29, 957!
- 46 - CSASZAR (J), HORVATH (E), LEHOTAI (L) - Der lichtabsorptions mechanismus der α α' dipyridyl und o. phenanthrolin komplexe. Acta Univ. Szeg. 1955, 2, 49.
- 47 - CSASZAR (J) - Absorptionsspektren Einiger α α' dipyridyl und o. phenanthrolin metallkomplexe. Acta Chim. Hung. 1960, 24, 55!
- 48 - CSASZAR (J), HORVATH (E) - Über die absorptionsspektren von o. phenanthrolin und α α' dipyridyl-metallkomplexen, Acta Chim. Hung. 1960, 24, 259.
- 49 - DALE (J.M), BANKS (C.V.) - Study of metal 1-10 phenanthroline complex equilibria by potentiometric measurement. Inorg. Chem. 1963, 2, 591 !

50. - DEAL (V.Z.), WEISS (F.T.), WHITE (T.T.) - Determination of basic nitrogen in oils. Anal. Chem. 1953, 25, 426.
51. - DICKENS (J.E.), BASOLO (F), NEUMANN (H) - Mechanism of racemisation of complex ions. III - Effect of added ions upon the rate of dissociation of tris (1-10 phenanthroline) iron II and tris (1-10 phenanthroline) iron III and upon the rate of racemisation of tris (1-10 phenanthroline) Iron III. J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 1286.
- 52 - DWYER, NYLHOM - The instability constant of the tris phenanthroline- Fe^{++} ion. J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 1940, 80, 28.
53. - DWYER, GILSON (N.A.) - Use of tris o. phenanthroline osmium II perchlorate as an internal redox indicator. J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 1950, 84, 83.
54. - EL SAYED (M.A.), KASLA (M) - Interchange of orbital excitation types of the lowest electronic states of 2 rings N-heterocycles by solvation. Spectrochimica Acta 1959, 15, 758.
- 55 - FAHSEL (M.J.), BANKS (Ch. V) - Reactions between H^{+} ions and 1-10 phenanthroline. J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 878.
- 56 - FAHSEL (M.J.), Reaction of 1-10 phenanthroline with hydrogen, cadmium, zinc ions. Diss. Abst. 1966, 26, 5002.
- 57 - FANNING (J.C.), TAYLOR (L.T.) - Some transition metal complexes of 8-aminoquinoline. J. Inorg. Nucl. Chem. 1965, 27, 2217.
- 58 - FAVINI (G) - Influenza del solvente sugli spettri di Assorbimento elettronico di alcuni azaidrocarburi. Rend. ist. Lomb. Sci. AI 94 A 331.

59. - FAVINI (G), PAGALIOS (E) - Spettri di assorbimento de alcuni complessi cobaltosi e cobaltici dipiridilici e fenantrolinici. J. Inorg. Nucl. Chem. 1958, 8, 155.
60. - FIELDING, LEFEVRE - The configuration of 2-2' dipyridyl. J. Chem. Soc. 1951, 1811.
61. - FORD-SMITH (M), SUTIN (H) - The kinetics of the reactions of substituted 1-10 phenanthroline, 2-2' dipyridine and 2-2'-6'' tripyridine complexes of iron III with iron II ions. J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 1830.
62. - FORSTER (Th) - Ein konzentrationsunabhängige der Fluoreszenz der Systeme. Z. Naturforsch. 1955, 59, 976.
63. - FORSTER (Th) - Formation and dissociation of excited dimers. Pure Applied Chem. 1963, 7, 73.
64. - FRITZ (J.S.), CAGLE (F), SMITH (G.F.) - The determination of the decomposition pressures of certain 1-10 phenanthroline hydrates. J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 2480.
65. - FRITZ (J.S.) - Titration of bases in dioxane. Anal. Chem. 1950, 22, 578.
66. - FRITZ (J.S.), LISICKI (N.H.) - Titration of acids in non aqueous solvents. Anal. Chem. 1951, 23, 589.
67. - FRITZ (J.S.) - Differential titrations of amines. Anal. Chem. 1953, 25, 407.
68. - FRITZ (J.S.), YAMAMURA (S.S.) - Differentiating titration of acid mixtures in acetone. Anal. Chem. 1957, 29, 1079.

- 69! - GOLDSMITH (H), AAS (P) - Die leitfähigkeit schwacher Säuren in methyllalkohol und die alkoholyse ihrer anilinsalze. Z! Phys! Chem. 1924, 112, 429!
- 70! - GRIEBS (P.G.) - Reaction of o. phenanthroline with H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ . Diss! Abst! 1958, 19, 454!
71. - GROPPER (H), DORR (F) - Die orientierung der optischen übergangsmomen-
ten in phenanthren! Ber! der Bur!ngesellschaft 1963, 67, 46.
72. - GUERIN (G), DESBARRES (J), TREMILLON (B) - Titrages potentiométriques
et aréométriques par l'E.D.T.A. J. Electroanal. Chem. 1959, 1, 226!
- 73 - GUILBAUT (G) - Fluorescence. Theory, instrumentation, practice.
Marcel DEKKER Inc. N.Y. 1967.
- 74 - GUTBEZAHLE (B), GRUNWALD (E) - The measurement and correlation of acid
dissociation constants of anilinium and ammonium salts in the system
ethanol-water. J. Am. Chem. Soc! 1953, 75, 559!
- 75 - HALL (H.K.) - Potentiometric determination on the base strengths of
amines in non-protolytic solvents. J. Phys. Chem. 1956, 63.
- 76 - HALL (N.F.), CONANT (J.B.) - The use of the chloranil electrode in
glacial acetic acid and the strength of certain weak bases. J. Am.
Chem. Soc. 1927, 49, 3047!
- 77 - HALL (N.F.) - The strength of organic bases in glacial acetic acid
solution. J. Am. Chem. Soc. 1950, 52, 5115!
- 78 - HAMMET (L.P.), DEYRUP (A.J.) - The acidity functions of mixtures of
sulfuric and perchloric acids with water. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54,
2721.

- 79 - HAMMET (L.P.), PAUL (M.A.) - The zero point of the acidity function scale. J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 827.
- 80 - HARKINS (T.R.), FREISER (H) - Thermodynamics of ionization of 2-2' bipyridine and analogs. J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 1374.
- 81 - HARLOW (G.A.), WYLD (G.E.) - Resolution of acid mixtures in non aqueous solvents. Anal. Chem. 1958, 30, 69.
- 82 - HAV. REAIDS (E), VERBECK (F), HOSTE (J) - Dosage spectrophotométrique du molybdène par l'o'phenanthroline. Anal. Chim. Acta 1962, 26, 326.
- 83 - HAWKINS (C.J.), DUEWELL (H), PICKERING (W) - A study of substituted 1 - 10 phenanthroline compounds. Anal. Chim. Acta 1961, 25, 257.
- 84 - HEALY (E.A.), MURMANN (R.K.) - The behaviour of $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{++}$ type compounds in strong HClO_4 . J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 5827.
- 85 - HEILMEYER (L), PLOTTNER (K) - Das serumeisen und die eisenmangelkrankheit. Fisher, Iena 1937.
- 86 - HENRY (R.J.), SOBEL (C.M), CHIAMORE (N) - On the determination of serum iron and iron-binding capacity. Clin. Chim. Acta 1958, 3, 523.
- 87 - HERBSTSTEIN (F.H.), SCHMIDT (G.M.) - The structure of overcrowded aromatic compounds. The crystal structure of 3-4 benzophenanthrene. J. Chem. Soc. 1954, 3302.
- 88 - HERCULES (D.M.) - Fluorescence and phosphorescence analysis. Interscience Publishers (J. WILEY) 1966.
- 89 - HOSTE (J) - On a new copper specific group. Anal. Chim. Acta 1950, 4, 23.
- 90 - IRVING (H), WILLIAMS (R.J.) - Some factors controlling the selectivity of organic reagents. The Analyst, 1952, 77, 813.

- 91 - IRVING (H), CABELL (M.J.), MELLOR (D.H.) - Steric hindrance in analytical chemistry. The interaction of ferrous salts with 2-substituted 1 - 10 phenanthroline. J. Chem. Soc. 1953, 3417.
- 92 - IRVING (H), HAMPTON (A) - Steric hindrance in analytical chemistry Part III. 1-2 pyridylisoquinoline and the ferroin reaction. J. Chem. Soc. 1955, 430.
- 93 - IRVING (H), MELLOR (D.H.) - A new application of the theory of corresponding solution. J. Chem. Soc. 1955, 3457.
- 94 - IRVING (H), MELLOR (D.H.) - Stability of metal complexes of 1-10 phenanthroline and analogs. Part. I. J. Chem. Soc. 1962, 5222.
- 95 - IRVING (H), MELLOR (D.H.) - The stability of metal complexes of 1-10 phenanthroline and its analogues II - 2-methyl and 2 - 9 dimethylphenanthroline. J. Chem. Soc. 1962, 5237.
- 96 - ITO (H) - Absorption spectra of several metal complexes containing 2 - 2' dipyridine. Nippon Kagaku Zasshi 1956, 77, 1399.
- 97 - JAMES (B.R.), WILLIAMS (R.J.) - The oxidation reduction potentials of some copper complexes. J. Chem. Soc. 1961, 2007.
- 98 - JAMES (B.R.), PARRIS (M), WILLIAMS (R.J.) - Spectrophotometric and thermodynamic properties of some copper and iron complexes. J. Chem. Soc. 1961, 4630.
- 99 - JAMES (J.C.) - The electrolytic dissociation of lanthanum ferricyanide in mixed solvents. J. Chem. Soc. 1950, 1094.

- 100 - JOB (P) - Recherches sur la formation de complexes minéraux en solution et sur leur stabilité. Ann. Chimie 1928, 9, 113.
- 101 - JONES (B.E.) - Studies on the fluorescence of 1-10 phenanthrolines. Diss. Abstr. 1965, 26, 55.
- 102 - JORGENSEN (C.K.) - Comparative cristal field studies of some ligands and the lowest state of Ni II complex. Acta Chim. Scand. 1955, 9, 1362.
- 103 - JORGENSEN (C.K.) - Complexes of the 4d and 5d groupes. Acta Chim. Scand. 1957, 11, 166.
- 104 - KAHMANN (K), SIGEL (H), ERLIENMEYER (H) - Schwefel in aromatischen verbindungen als ligandaton in chelatkomplexen. Helv. Chim. Acta 1965, 48, 295.
- 105 - KASHA (M) - Path of molecular excitations. Radiat. Research Supplement 1960, 2, 243.
- 106 - KASHA (M) - In "Light and Life" p. 31. Mc EBROY and B. GLASS. J. Hopkins Press Baltimore 1961.
- 107 - KILPATRICK (M), KILPATRICK (M.L.) - Relative acid strengths in acetonitrile. Chem. Revs 1933, 13, 131.
- 108 - KISS (A), CSASZAR (J) - Lichtabsorption der o. phenanthrolinkomplexe. Acta Chim. Hung. 1963, 38, 405.
- 109 - KISS (A), CSASZAR (J) - Lichtabsorption der o. phenanthrolinkomplexe. Acta Chim. Hung. 1963, 38, 421.

- 110 - KLEVENS (H.B.), PLATT (J.R.) - Spectral resemblances of cata condensed hydrocarbons. J. Chem. Phys. 1949, 17, 470.
- 111 - KNOTT (R), BRECKENRIDGE (J) - Analogues of 2-2' bipyridyl with isoquinoline and thiazole rings. Part. I. Canad. J. Chem. 1954, 32, 512.
- 112 - KOKUBUN (H), KOBAYASHI (M) - The enhancement of acridone fluorescence by pyridine. Z. Physik. Chem. 1964, 41, 245.
- 113 - KOLTHOFF (I.M.), LINGANE (J.J.), LARSON (W.D.) - The relation between equilibrium constants in water and in other solvents. J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 2512.
- 114 - KOLTHOFF (I.M.), GUSS (L.S.) - Ionization constants of acid-base indicators in methanol. J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 2516.
- 115 - KOLTHOFF (I.M.), LEE (T.S.), LEUSSING (D.L.) - Reaction of ferrous and ferric ions with 1-10 phenanthroline (III) ! J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 2173.
- 116 - KOLTHOFF (I.M.), ELVING (P.J.) - Treatise on analytical chemistry Part I, vol. I. interscience Encyclopedia Inc. 1959.
- 117 - KRUMHOLZ (P.) - Structural studies on polynuclear pyridine compounds. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 3487.
- 118 - KRUMHOLZ (P.) - Ferrous complexes ^{of} diimines. J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 2163.
- 119 - KUHN (H.) - Free electron model for absorption spectra of organic dyes. J. Chem. Phys. 1948, 16, 840.

- 120 - KUHN (H.) - A quantum mechanical theory of light absorption of organic dyes and similar compounds. J. Chem. Phys. 1949, 17, 1198.
- 121 - KUL'DA (F. Ya), MAKASHEV (YU. A) - Calorimetric measurement of heats of neutralization of 1-10 phenanthroline in aqueous solutions. Z. Obshchei Khim. 1962, 32, 1724.
- 122 - LAMER (V.K.) DOWNES (H.C.) - Acidity in non aqueous solvents. Conductimetric and electrometric titrations of acids and bases in benzene. J. Am. Chem. Soc. 1931, 53, 888.
- 123 - LANGMUIR (M.L.) - A study of absorption and fluorescence of 1-10 phenanthroline. Diss. Abst. 1964, 24, 4951.
- 124 - LEE (T.S.), KOLTHOFF (I.M.), (D.L.) LEUSSING. - Dissociation constants of ferrous and ferric phenanthroline. J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 2348.
- 125 - LEE (T.S.), KOLTHOFF (I.M.), LEUSSING (D.L.) - Kinetics of formation and dissociation of ferrous phenanthroline. J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 3596.
- 126 - LIGNY (C.L. de), LUYKX (P.F.) - pH standard solutions in methyl alcohol. Rec. Trav. Chin. 1958, 77, 154.
- 127 - LIGNY (C.L. de), LUYKX (P.F.), REEBACH (M.) - The pH of some standard solutions in methanol and methanol water mixtures at 25°. Part. I p. 699 : theoretical part (Part II p. 713 : experimental part. Rec. Trav. Chin. 1960, 79.

- 128 - LIGNY (C.L. de) LORIAUX (H), RUITER (A). - The applicability of Hammett's acidity function H_0 to solution in methanol-water mixtures. Rec. Trav. Chin. 1961, 80, 725.
- 129 - LIM (E.C.), YU (J.H.). - Vibronic interaction between $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ states and spin-orbit coupling in nitrogen heterocycles. J. Chem. Phys. 1966, 45, 4742.
- 130 - LINDEL (R.H.), KACZMARCZYK (A). - Ultraviolet spectra of $-N=C-C=N-$ compounds. J. Phys. Chem. 1961, 65, 1196.
- 131 - LONGUET-HIGGINS (H.C.), COULSON (C.A.) - The electronic structure of some azaderivates of naphthalene, anthracene, phenanthrene. J. Chem. Soc. 1949, 971.
- 132 - LOWER (S.L.), ELSAYED (M.A.) - The triplet state and molecular electronic processes in organic molecules. Chem. Revs 1966, 66, 199.
- 133 - MATAGA (N), KAIFU (Y), KOIZUMI (M). On the base strength of some nitrogen heterocycles in the excited state. Bul. Chem. Soc. Japan 1956, 29, 373.
- 134 - MATAGA (N), TSUNO (S). Hydrogen bonding effect on the fluorescence of some nitrogen heterocycles. Bul. Chem. Soc. Japan 1957, 30, 368.
- 135 - MATAGA (N). - Fluorescence quenching due to the interaction between π electron systems in the excited state and acid-base relation. Bul. Chem. Soc. Japan 1958, 31, 487.
- 135 - MATAGA (N), TSUNO (S). - Hydrogen bonding effect on fluorescence of π electron system (III). Bul. Chem. Soc. Japan 1957, 30, 711.
- 137 - MATAGA (N), KAIFU (Y). - Charge transfer and proton transfer reactions in the excited hydrogen bonded complex in non polar solvents. Molecular Physics 1964, 7, 137.

- 138 - Mc CURDY (W.H.), SMITH (G.F.). - 1-10 phenanthroline and methyl-1-10 phenanthroline as chelated copper complex cations. Analyst 1952, 77, 846.
- 139 - Mc CURDY (W.H.), GALT (J.). - Improved conductimetric titration of weak bases. Anal. Chem. 1958, 30, 940.
- 140 - MAKI (N), HIRANO (T), MURASHI (S). - Polarography of o-phenanthroline cobalt III and cobalt II complexes. Bul. Chem. Soc. Japan 1963, 36, 756.
- 141 - MALMSTADT (H.V.), VASSALLO (D.A.). - Direct titration of hydrochloric sulfuric and nitric-sulfuric mixtures in acetone solvent. Anal. Chem. 1959, 31, 206.
- 142 - MARGERUM (D.W.), BANKS (C.V.). - Spectrophotometric determination of iron in vanadium, chromium, manganese, nickel and zinc. Anal. Chem. 1954, 26, 200.
- 143 - MARGERUM (D.W.). - Kinetics of 1-10 phenanthroline chelation
II - Effect of hydroxide ion on the dissociation rate of tris (1-10 phenanthroline) iron II. J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2728.
- 143 bis - cf. 215
- 144 - MARTIN (A.E.), REILLY (C.N.). - E.D.N.T.A. titration of metal ions. Anal. Chem. 1959, 31, 992.
- 145 - MARVIN, CHARTON. - Substituents effects in 1-10 phenanthroline
Part I. J. Org. Chem. 1966, 31, 3739.
- 146 - NIWA (T), KOIZUMI (M). - The quenching action of pyridine and quinoline on the fluorescence of naphthalene derivatives. Bul. Chem. Soc. Japan 1963, 36, 1619.

- 147 - MOSS (M.L.), ELLIOTT (J.H.), HALL (R.T.) - Potentiometric titration of weak acids in anhydrous ethylenediamine. *Anal. Chem.* 1948, 20, 784.
- 148 - MULLIKEN (R.S.), RIEKE (C.A.) - Molecular electronic spectra, dispersion and polarisation. Report on Progress in Physics 1941, VIII, 231.
- 149 - NAKASHUMA SAKAI - Rapid determination of trace of iron with bathophenanthroline, *Bunseki Kagaku* 1961, 10, 89.
- 150 - NAKASHUMA, SAKAI. - Composition and stability constants of Fe^{++} bathophenanthroline complex. *Bunseki Kagaku* 1961, 10, 94.
- 151 - NASANEN, UUSITALO - Ionisation of 1-10 phenanthroline in aqueous solution. *Suomen Kemisti lehti* 1956, 21 B, 11.
- 152 - NIKITINE (S), ELKOMOSS (S) - Calcul du spectre d'absorption de quelques colorants dans l'approximation du modèle métallique tenant compte des ramifications des chaînes métalliques. *J. Phys. et Radium* 1954, 15, 536.
- 153 - NYHOLM (R.S.) - The structure of the blue and the brown cuprous cupric complexes of diphenylarsines. *J. Chem. Soc.* 1951, 1767.
- 154 - PAUL (M.A.), LONG (F.A.) - H_0 and related indicator acidity functions *chem. Revs* 1957, 57, 1.
- 155 - PAULING - Nature de la liaison chimique. *P.U.F.* 1949.
- 156 - PEARD (W.J.), PFLAUM (R.T.) - Interaction of metal ions with heterocyclic amines. Silver I complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1593.
- 157 - PERKAMPUS (P.H.), KOHLER (H.) - Absorptionsspektren und basisität der phenanthroline und verwandter verbindungen. *Z. Elektrochem.* 1960, 64, 365.

- 158 - PETERS (T), GIOVANNIELLO (T.J.), APT (L). - A simple improved method for the determination of serum iron. J. Lab. Clin. Med. 1956, 48, 280.
- 159 - PETERSON (R.E.) ! - 4-7 diphenyl 1-10 phenanthroline in serum iron determination. Anal. Chem. 1953, 25, 1337.
- 160 - PFLAUM (R.T.), BRANDT (W.W.). - Metal amine coordination compounds. I Copper II complexes. J. Am. Chem. Soc. 1955, 76, 6215.
- 161 - PFLAUM (R.T.), BRANDT (W.W.). - Metalamine coordination compounds. IV.- Copper complexes. J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 2019.
- 162 - PHILLIPPS, WILLIAMS. - Inorganic chemistry. Oxford 1966. Clarendon Press.
- 163 - PLATT (J.R.). - Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons. J. Chem. Phys. 1949, 17, 484.
- 164 - PLATT (J.R.). - The box model and electron densities in conjugated systems. J. Chem. Phys. 1954, 22, 1448.
- 165 - PULLMAN (A.). - Propriétés de différents hétérocycles azotés. Revue Scient. 1948, 86, 219.
- 166 - QUIROZ (A.), DIAS (C), BRADFELD (R). - Modification of the 4-7 biphenyl 1-10 phenanthroline method for iron determination in small quantities of plasma. Arch. Venezolanas Nutric 1960, 10, 107.
- 167 - REILLY (C.N.), PORTERFIELD (W.W.). - Coulometric titration with electrically released E.D.T.A. - Anal. Chem. 1956, 28, 443.

- 168 - REILLY (C.N.), SCRIBNER (W.G.), TEMPLE (C). - Amperometric titration of two or three components mixtures of metal ions with E.D.N.T.A. -- Anal. Chem. 1956, 28, 450!
- 169 - REILLY (C.N.), SCHILD (R.W.)! - Chelometric titration with potentiometric end point detection. Anal. Chem. 1958, 30, 947!
- 170 - REILLY (C.N.), SCHILD (R.W.), LAMSON (D.W.). Chelometric titrations of metal ions with potentiometric end point detection. Anal. Chem. 1958, 30, 953!
- 171 - RICCARDI, FRANZOSINI! - Costante termodinamica de dissociazione del 2-4, 2-5, 2-6 dinitrofenole et della o. phenanthrolina. Bol. Scient. Fac. Chin. Indust. Bologna 1957, 15, 25.
- 172 - RICHARDS (A.F.), RIDD (J.M.), TOBE (H.L.) . - Decomposition of tris (1-10 phenanthroline) iron III salts in concentrated sulphuric acid. Chem. and Industry 1963, 1726!
- 173 - ROOHTAAN (C.C.), MULLIKEN (R.S.)! - Molecular orbital treatment of the ultraviolet spectra of benzene and borazole. J. Chem. Phys. 1948, 16 118!
- 174 - SCHEIBE (G), FRIEDRICH (H.J.)! - Chelatkomplexe mit dichinolyl-2-methan. Z. Elektroch. 1960, 64, 720!
- 175 - SCHILT (A.A.), SMITH (G.F.)! - Acid dissociation constants of substituted 1-10 phenanthrolines! J. Phys. Chem. 1956, 60, 1546.
- 176 - SCHILT (A.A.), TAYLOR (R.C.)! - Infra-red spectra of 1-10 phenanthroline metal complexes in the rock salt region. J. Inorg. Nuclear Chem. 1959, 9, 211!
- 177 - SCHILT (A.A.). - Proton affinities of some cyanide and aromatic diimine complexes of iron, ruthenium and osmium. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 904!

- 178 - SCHILT (A.A.). - Analytical applications of 1-10 phenanthroline and related compounds. Pergamon Press Oxford 1969.
- 179 - SCHLAFER (H.L.). - Über die absorptionspektren von komplexionen mit π -elektronensystemen als liganden. Z. Phys. Chem. 1956, 8, 373.
- 180 - SCHMID (R.W.), REILLY (C.N.). - A rapid electrochemical method for the determination of metal chelate stability constants. J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 5513.
- 181 - SCHMID (R.W.), REILLY (C.N.). - New complexon for titration of calcium in the presence of magnesium. Anal. Chem. 1957, 29, 264.
- 182 - SCHMID (R.W.), REILLY (C.N.). - Polarography of cadmium EDTA complex. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 2101.
- 183 - SCHWARZENBACH (G), ANDEREGG (G), SALLMANN (R). - Metallindikatoren ein auf metallkationen ansprechendes nitrophenol. Helv. Chim. Acta 1952, 35, 1794.
- 184 - SCHWARZENBACH (G), ANDEREGG (G). - Utilisation de l'électrode de mercure pour l'estimation des constantes de stabilité des complexes métalliques. Helv. Chim. Acta 1957, 40, 1773.
- 185 - SEIDEN (L.), BASOLO (F), NEUMANN (H). - Mechanisme of racemization of complexions. V - the dissociation and racemization of tris 2 - 2' bipyridine iron II and tris 1-10 phenanthroline iron II ions in methanol water and methanol solution. J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 3809.

- 186 - SIGGIA (S), EICHLIN (D.W.), REINHARDT (R.C.). - Potentiometric titrations involving chelating agents. Anal. Chem. 1955, 27, 1745.
- 187 - SIMONS (J.H.), LORENTZEN (KE.). - Spectrophotometric studies of empirical formulas of complex ions. J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 4744.
- 188 - SMITH (G.F.), RITCHER (F.P.). - Phenanthroline and substituted phenanthroline indicators. G.F. SMITH Chem. Co. Columbus (Ohio) 1944.
- 189 - SMITH (G.F.), RITCHER (F.P.). - Substituted 1-10 phenanthroline ferrous complex oxidation reduction indicators. Ind. Eng. Chem. 1944, 16, 580.
- 190 - SMITH (G.F.), BRANDT (W.W.). - 5-6 dimethyl 1-10 phenanthroline Anal. Chem. 1949, 21, 948.
- 191 - SMITH (G.F.), Mc CURDY (W.H.), DIEHL. - Colorimetric determination of iron in water. Analyst 1952, 77, 418.
- 192 - SMITH (G.F.), Mc CURDY (W.H.). - 2 - 9 dimethyl 1-10 phenanthroline. New specific in spectrophotometric determination of copper. Anal. Chem. 1952, 24, 371.
- 193 - SMITH (G.F.), - The ferroine, cuproine and terroine reacting organic analytical reagents. Anal. Chem. 1954, 26, 1534.
- 194 - SMITH (G.F.), BANNICK (W.M.). - The formal oxidation potentials of substituted 1-10 phenanthroline ferrous complexes of low solubility Talanta 1959, 2, 348.
- 195 - SONE (K); KRUMHOLZ (P), STAMMEICH (H). - Absorption spectra of mono ~~di~~ dipyridyl and mono o. phenanthroline complexes. J. Am. Chem. Soc. 1958, 71, 777.

- 196 - SOUCHAY (P). - Thermodynamique Chimique. Masson et Cie Ed. 1964.
- 197 - SOUCHAY (P), LEFEVRE (J). - Equilibre et réactivité des complexes en solution. Masson et Cie Ed. 1969.
- 198 - STEVENS (B), HUTTON (E)? - Radiative life-time of the pyrene dimer and the possible role of excited dimers in energy transfer processes. Nature 1960, 186, 1045.
- 199 - STREULI (C.A.). - Titration characteristics of organic bases in nitro methane. Anal. Chem. 1959, 31, 1652.
- 200 - TAUBE (H). - Rates and mechanisms of substitution in inorganic complexes in solution. Chem. Revs 1952, 50, 69.
- 201 - TRINDER (P). - The improved determination of serum iron. J. Clin Path. 1956, 9, 170.
- 202 - VAN DUUREN (B.L.). - Effect of the environment on the fluorescence of aromatic compounds in solution. Chem. Revs 1963, 63, 325.
- 203 - VERHOEK (F.H.). - The strength of acids in formamide. J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 2577.
- 204 - WADELIN, MELLON. - Spectrophotometric study of cadmium 1-10 phenanthroline system. Anal. Chem. 1952, 24, 894.
- 205 - WALTER (J.L.), FREISER (H). - Analytical aspects of reactions of 2-(2 pyridyl) benzimidazole and 2(2 pyridyl) imidazoline with iron II. Anal. Chem. 1954, 26, 217.
- 206 - WELLER (A). - Protolytische reaktionen des angeregten acridins. Z. Elektrochem. 1957, 61, 956.

- 207 - WILKINS (D.H.), Mc CUDY (W.H.), SMITH (G.F.) - Spectrophotometric studies of 4 and 4-7 dialkylamino 1-10 phenanthroline as their ferrous chelates complex ions. Anal. Chim. Acta 1953, 8, 46.
- 208 - WILKINS (D.H.), SCHILT (A.A.), SMITH (G.F.) - Non-substituted 1-10 phenanthroline as ferrous and cuprous reacting ligands. Anal. Chem. 1955, 27, 1574.
- 209 - WILLIAMS (J.P.) - The absorption spectra of some complex ions of analytical importance. J. Chem. Soc. 1955, 137.
- 210 - WOOTEN (L.A.), HANMET (L.P.) - The relative strengths of acids in n-butyl alcohol. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 2299.
- 211 - YAMASAKA, YASUDA - Stability of Zn and Cd complexes with 1-10 phenanthroline. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 1324.
- 212 - YASAKI (K) - Absorptionsspektren von metallkomplexsalzen des 2 - 2 dipyridyls Bul. Soc. Chin. Japan 1937, 12, 390.
- 213 - YATES (K), WAI (H) - A redetermination and extension of the H_0 scale of acidity in aqueous perchloric acid. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 5408.
- 214 - ZAK (B) - Simple procedure for the single sample determination of serum copper and iron. Clin. Chim. Acta 1958, 3, 328.
- 215 - D.W. MARGERUM, L.P. MORGENTHAUER - Kinetics of 1,10 - phenanthroline chelation III effect of cyanide and azide ion on the dissociation rate of tris (1-10 phenanthroline) Iron II. J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 706.

PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

M.	QUEVAUVILLER A.		Doyen, Président du Conseil transitoire de Gestion
M.	GUIGNARD J.L.		Asseuseur
M.	RODINEAU L.	+.....	Secrétaire général
Mme	FERRARI S.		Attaché Principal d'Administration Universitaire Adjointe au Secrétaire Général
M.	BRENN A.	+.....	Attaché Principal d'Intendance Univer- sitaire
M.	JEANDEL L.		Attaché d'Administra- tion Universitaire
M.	JACOB A.	+.....	Attaché d'Administra- tion Universitaire
Mle	FRIZOL E.		Attaché d'Administra- tion Universitaire

DOYENS HONORAIRES

M. VALETTE Guillaume	O +
M. MALANGEAU Pierre	

PROFESSEURS HONORAIRES

M. LAUNOY L.		O +
M. FLEURY P.		O +
M. PICON M.		O +

PROFESSEURS

M.	JANOT M.M.	O +	Membre de l'Institut Pharmacie galé- nique (T)
M.	VALETTE G.	O +	 Pharmacodynamie (T)
M.	PARIS R.	O +	 Matière médicale (T)

M.	GUILLOT M.	O + ...	Physique (T)
M.	GAUTIER J-A	O + ...	Chimie organique (T)
M ^{le}	LAMBIN S.	+	Microbiologie (T)
M.	RAOUL Y.	+	Physiologie (T)
M.	COURTOIS J.	+	Chimie biologique (T)
M.	DOMANGE L.	O + ...	Chimie générale et minérale (T)
M.	TRUHAUT R.	C + Membre de l'Institut	Toxicologie et Hygiène indus- trielle (T)
M.	MORETTE A.	+.....	Hydrologie (T)
M.	CAVIER R.	+.....	Parasitologie (T)
M.	QUEVAUVILLER A.	+.....	Hygiène et Education sanitaire (T)
M.	JMOREAU R.	+.....	Pharmacie chimique (T)
M.	GERMAN A.		Microbiologie (T)
M.	PIETTE M.	+.....	Hématologie (T)
M.	MALANGEAU P.		Chimie analytique (T)
M.	GIRARD M.	+.....	Biochimie appliquée (T)
M.	OILLEMAN G.		Législation, Déonto- logie et Histoire de la Pharmacie (T)
M.	DEYBSON C.	+.....	Botanique (T)
M.	FLAHAUT J.		Minéralogie (T)
M.	RENAULT J.		Chimie organique (T)
M.	LE HIR A.		Pharmacie galénique (T)
M.	BOUDENE C.		Toxicologie et Hy- giène industrielle (T)
M.	LARUELLE P.		Physique (T)
M.	ROSSIGNOL P.		Pharmacodynamie (T)
M.	MANGEOT A.		Pharmacie galénique industrielle (T)
M.	DELAVERG P.		Séméiologie et Pa- thologie générale (T)

M.	COHEN Y.		Pharmacodynamie (T)
M.	RENAULT H.		Physique (T)
M.	BOURDON R.		Chimie analytique (T)
M.	REYNAUD P.		Pharmacie chimique (T)
M.	LE MOAN R.		Toxicologie
M.	POISSON J.		Pharmacie galénique
M.	MICHEL R.		Endocrinologie (T)
M.	LECLERC M.		Hématologie
M.	PERCHERON F.		Chimie biologique
M.	SAVEL J.		Biologie animale
M.	DESVIGNES A.		Cryptogamie et Techni- que bactériologique
M.	MIOCQUE M.		Chimie organique

MAITRES DE CONFERENCES

M.	PAOLETTI C.		Toxicologie (T)
M.	BORY J.		Microbiologie (T)
M.	GUIGNARD J-L		Botanique générale (T)
M.	GOUNELLE J-C		Physiologie (T)
M.	BINET P.		Biologie animale (T)
M.	COMBET-FARNOUX C		Chimie organique (T)
M.	PLAT M.		Chimie analytique (T)
Mme	PLAT M.		Législation et Déontologie pharmaceutique (T)
M.	DELACOUX E.		Pharmacie chimique (T)
M.	CAVE A.		Matière médicale (T)
M.	PUISIEUX F.		Pharmacie galénique (T)
M.	DUCHON D'ENGENTIERES M.		Chimie organique (T)
M.	ADOLPHE C.		Physique (T)
M.	GUERNET M.		Chimie analytique (T)
M.	DIORY J.		Mathématiques appliquées aux Sciences expérimentales (T)
M.	KHODADAD P.		Chimie minérale (T)
M.	PERLES R.		Chimie biologique (S)
M.	LEMONNIER A.		Biochimie appliquée (S)

M.	YONGER J.		Chimie analytique (S)
M.	HAMON M.		Chimie analytique (S)
M.	MESTRE J.		Botanique (S)
M.	AGNERAY J.		Biologie (S)
M.	DREUX C.		Biochimie appliquée (S)
M.	RIVET J.		Chimie générale et minérale (S)
M.	ETIENNE J.		Mathématiques (S)
M.	HAZEBROUC G.		Physique (S)
M.	ROUSSELET F.		Biochimie appliquée (S)
M.	BOURRINET P.		Hygiène (S)
M.	SOULEAU Ch.		Chimie générale et minérale (S)
Mme	HUBERT J.		Microbiologie (délég)
Mle	BOURNIQUE C.		Botanique (délég)

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES

M.	GESTEAU I.	+
M.	GUERIN I.	+
Mme	HARISPE I.	
Mle	LONGUEVALE S	
M.	HARISPE	+

MAITRES ASSISTANTS ET CHEFS DE TRAVAUX

M.	ANDRE Guy		Tp Pharmacie galénique 2-3e A (délég)
M.	ADAM Yves		TP Pharmacie chimique 5e A (Synthèse médi- caments (T)
M.	AYMARD Pierre		ED Physiologie - His- tologie (T)
Mle	BARNIER S.		Mathématiques (délég)
Mle	BENOIS Martine		TP Botanique 2e A (délég.)

Mlle	BERNARD J.	TP Bactériologie 5e A Industrie (T)
M.	BESANCON Pierre	Mathématiques (S)
Mme	BLANC Jeanine	ED Chimie organique 1 - 2 A (T)
Mme	BONALY J.	ED Botanique 1 A (délég)
Mme	BOSIO A-Marie	TP Chimie qualitative (délég)
M.	BOURLIOUX Pierre	CES Bactériologie (délég)
M.	CAILLARD Claude	TP Pharmacodynamie 4-5 A (délég)
M.	CANAL Jacques	ED et TP Biochimie appliquée 5 A - Biologie officine (délég)
M.	CARRE Daniel	Mathématiques (délég)
Mlle	CARRERE Clothilde	TP Microbiologie 4 A (T)
Mme	CENAC Jacqueline	CES Parasitologie (T)
Mme	CHARDENOT P.	Chimie biologique 3-4 A (T)
Mme	CHARPENTIER M.	ED Chimie générale et minérale 1ère A (T)
M.	CHERON J-Marie	TP Chimie biologique 3-4 A (délég)
Mlle	CLAIR Geneviève	ED Matière médicale 3-5A (T)
M.	DRAGON Christian	ED Chimie générale et minérale 2 A (T)
M.	DAVY Jean	CES Biochimie (délég)
M.	DEBRAY M.	Mathématiques (délég)
Mlle	DECAUDIN M-Thérèse	TP Parasitologie 4 A (T)
M.	DELATTRE Jacques	CES Electrochimie et TP 5 A Biologie (délég)
M.	DELCOURT Alain	ED Botanique 2 A (délég)
M.	DOUSSIN Alexandre	TP Chimie analytique 5 A
Mlle	DUCHENE Dominique	CES Pharmacie galénique industrielle (délég.)
Mlle	DUMANT Geneviève	CES Analyse physico-chi- mique des médicaments (T)
Mme	DUPONT Charlotte	CES Pharmacodynamie (T)
M.	ETIENNE Guy	TP Pharmacie galénique 2-3 A (T)

Mme	FAURE Liliane		ED Chimie organique 1-2 A (T)
Mlle	FLEURY Solange		ED Chimie analytique quantitative (T)
Mlle	FOGLIETTI M-José		TP Chimie biologique 3-4 A (T)
M.	GAIRARD Alexis		CES Contrôle médicaments (biologie) (délég)
M.	GAYRAL Philippe		TP Zoologie 1 A (délég)
Mme	BOY Françoise		Mathématiques (délég)
M.	GIRARDEAU J-F		TP Chimie organique 5A (synthèse organique) (délég)
M.	GOBERT Jean		TP Zoologie 1 A (S)
Mlle	GOURSAT M-José		ED Botanique 1 A (T)
M.	GROSSIORD J-Louis		TP Physique 1 A (délég)
Mlle	GUILLOUX Edith		TP Chimie biologique 3-4 A (S)
M.	HENRY Jacques		Essais médicaments chi- miques et galéniques (T)
Mme	JULIEN Maud		ED Physique 2 A (T)
M.	JULIEN René		ED Chimie minérale 1 A (T)
Mlle	JUND Yvonne		CES Microbiologie et contrôle médicaments Microbiologie (T)
M.	LALEGERIE Pierre		CES Biologie (S)
M.	LAROCHE Jacques		TP 5 - A - Secourisme hygiène Education sani- taire (T)
Mme	LEDUC Yvette		TP Chimie analytique qualitative (T)
M.	LEGENDRE Lucien		TP Chimie organique 2A

Mme	LEGER Nicole		Parasitologie 5 A (T)
M.	LELUC Robert		CES Bactériologie (T)
M.	LEMAY René		CES Législation (T)
Mme	LE QUANG THUAN		TP Chimie analytique qualit. (S)
M.	LEVILLAIN Pierre		ED Chimie analytique qualit. (T)
Mme	LEVY Françoise		ED Botanique 2 A (délég)
M.	LIKEFORMAN Joseph		ED Physique 1 A (T)
Mlle	LONGEVIALLE M.		ED Botanique 1 A (T)
M.	MAHUZIER Georges		TP Chimie analytique quantit. (T)
M.	MANDEREAU Jean		CES Pharmacotechnie chimique (T)
M.	MANET Léon		CES Biochimie (T)
M.	MARTIN-FRERE H.		TP Chimie générale et minérale 1ère A (T)
M.	MAUGUEN Yves		Mathématiques (délég)
Mme	MAYRARGUE Joëlle		ED Chimie organique 1 - 2 A (délég)
Mlle	MICHELET Annick		ED Chimie générale et minérale 2 A (T)
M.	MOULIN Pierre		TP Physique 1 A (délég)
Mme	MOURY Jacqueline		TP Zoologie 1 A (S)
Mme	NOTTEGHEM M-J		ED Parasitologie 4 A (T)
M.	NGUYEN Phu Lich		CES Toxicologie (délég)
Mme	PANOUSE Jacqueline		CES Microbiologie - Viro- logie Immunologie (T)
Mme	PAOLAGGI Françoise		CES Electrochimie et TP 5 A Biologie (T)
M.	PESTIS Jean		TP Anatomie, Physiologie humain (T)
Mme	PIETTE Colette		CES Hématologie 5 A - Biologie (T)
M.	POULLAIN Pierre		CES Hématologie 5 A - Biologie (T)
M.	POUSSET J-Louis		TP Chimie extractive 5 A (T)
M.	GUENEZ Pierre		TP Chimie générale et minérale 1 A (T)

Mme	RABIAN	Odile		ED Chimie analytique qualit. (S)
M.	RABARON	Alain		CES Pharmacotechnie galénique (dél)
Mme	ROBERT	Monique		CES Immunologie - Micro- biologie (T)
M.	RODIER	Noël		ED Physique 2 A (S)
Mle	ROLLEN	Alice		TP Botanique 1 A (T)
Mle	ROUSSELET	Renée		Essais médicaments végétaux (T)
Mme	RUDLER	Michèle		TP Physiologie, Histo- logie (T)
Mle	SEBASTIEN	Francine		TP Microbiologie 5 A (Biologie officine) (délég)
M.	SCHUSTER	Jean		Essais des médicaments chimiques et galéniques (T)
Mle	SORIA	Claudine		Biologie officine 5 A(S)
Mme	SEILLER	Monique		TP Pharmacie galénique industrielle (T)
Mle	STRUPLER	Nicole		ED Chimie générale et minérale 1 A (T)
M.	TOUBOUL	J.-Pierre		TP Chimie analytique 5 A (délég)
M.	TRIEU	Thuong Cong		TP Chimie analytique quant. (T)
Mle	TROUPEL	Solange		TP Chimie analytique quant. (S)
Mme	VAN ALERONGEN	G.		ED Chimie analytique quant. (délég)
M.	VAYSSIERE	J-Michel		ED Chimie organique 1-2 A (délég)
M.	VILLERS	Jacques		TP Physique 2 A (T)
Mme	WELBY	Josette		TP Pharmacie galénique (S)

BIBLIOTHEQUE

Mle RUYSEN Y +.....Conservateur en Chef
Mme DESCRIPES A Conservateur
Mme COULET M.A. Conservateur
Mle LANGLOIS C. Conservateur
N.... Conservateur

Légion d'hon- neur	(	+	Chevalier
	(		
	{	O	Officier
	(	C	Commandeur

Liste mise à jour au 15 septembre 1970

